

ЕМ 526

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

1958 Мн. 1 б.

Т. XXII №3

1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

МАРТ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Чл.-корр. АН СССР Б. С. Дзелепов (главный редактор),
д-р физ.-мат. наук П. А. Бажулин (и. о. зам. главного редактора),
акад. В. А. Фок, акад. А. В. Шубников, чл.-корр. АН СССР С. Э. Фриш,
д-р физ.-мат. наук Д. И. Блохинцев

Материалы Всесоюзной конференции по физике диэлектриков
под общей редакцией д-ра физ.-мат. наук Г. И. Сканава

Адрес редакции: Москва Б-64, Подсосенский пер., 21, Издательство АН СССР

Т-03579	Подписано к печати 11/IV-1958г.	Тираж 3100 экз.	Заказ 88
Формат бумаги $70 \times 108^{1/16}$	Бум. л. 4,0	Печ. л. 11,0	Уч.-изд. л. 11,6
2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10			

*Материалы Всесоюзной конференции
по физике диэлектриков*

(Днепропетровск, 18—28 августа 1956 г.)

В августе 1956 г. в Днепропетровске Физическим институтом им. П. Н. Лебедева АН СССР (Лаборатория физики диэлектриков) и Днепропетровским гос. университетом (Кафедра электрофизики) была проведена Конференция по физике диэлектриков.

В работе Конференции приняли участие сотрудники научно-исследовательских учреждений (Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР, Томский политехнический институт, Сибирский физико-технический институт, Днепропетровский гос. университет, Ленинградский политехнический институт, Институт химии силикатов АН СССР, Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Институт физики АН УССР и др.), а также работники промышленности.

Большинство докладов было посвящено следующим вопросам: диэлектрическая поляризация и потери, пробой диэлектриков, электропроводность и фотопроводимость диэлектриков, методы измерения диэлектрических свойств.

Доклады по вопросам диэлектрической поляризации, потери и пробоя диэлектриков, а также соответствующие дискуссии печатаются в № 3 и 4 журнала.

Остальные доклады, прочитанные на Конференции, будут опубликованы в сборнике «Физика диэлектриков. Труды Всесоюзной конференции» (Издательство АН СССР, 1958).

Г. И. СКАНАВИ, Я. М. КСЕНДЗОВ, В. М. ТРИГУБЕНКО и В. Г. ПРОХВАТИЛОВ

НЕСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

(Краткое содержание доклада*)

Известно, что основные свойства сегнетоэлектриков связаны с наличием спонтанной поляризации в области температур ниже точки Кюри. Из условий термодинамического равновесия следует, что в точке Кюри, соответствующей фазовому переходу, диэлектрическая проницаемость достигает очень больших значений (теоретически бесконечности). Однако есть возможность увеличения диэлектрической проницаемости твердых диэлектриков за счет релаксационной поляризации, обусловленной сравнительно большими смещениями ионов и не связанной с фазовым переходом в точке Кюри. Сочетание больших ионных смещений с благоприятствующим поляризации локальным полем в кристаллической решетке типа перовскита может привести к весьма высокой диэлектрической проницаемости без сегнетоэлектрических свойств. Экспериментальные данные показывают, что разрыхление решетки типа перовскита (титанат стронция, твердый раствор титаната стронция и титаната свинца, титанат бария) путем частичной замены двухвалентных катионов катионами с большей валентностью (висмут, церий) без изменения структуры и при малой проводимости, действительно дает сильное увеличение диэлектрической проницаемости (до нескольких тысяч) и изменение ее температурно-частотной зависимости. При этом зависимость ϵ и $\text{tg} \delta$ от частоты и температуры явно указывает на релаксационный характер поляризации. Обработка экспериментальных данных с привлечением гипотезы об ионной релаксационной поляризации дает возможность оценить ряд величин, характеризующих процесс поляризации (время релаксации, энергию активации и смещение ионов, участвующих в релаксационной поляризации, внутреннее поле и пр.). Результаты показывают, что основная гипотеза согласуется с экспериментальными данными и не противоречит феноменологической теории.

Замещение двухвалентных катионов в решетке типа перовскита катионами большей валентности приводит к образованию твердых растворов типа вычитания. При этом из условия электронейтральности решетки следует, что должны возникать пустые узлы в катионной части решетки. Экспериментальные данные по рентгенографическому анализу и измерению удельного веса показывают, что с увеличением концентрации ионов висмута в титанате стронция и в титанате бария число катионов, приходящихся на элементарную ячейку, действительно уменьшается; закономерно уменьшается также и интенсивность линий дебаеграмм. Можно полагать, что пустые узлы образуются за счет двухвалентных катионов (стронция или бария). Наличие пустых узлов и трехвалентных катионов в решетке типа перовскита должно приводить к искажению кислородного октаэдра, окружающего ион титана, и, следовательно, к большей свободе его перемещения. Вследствие этого на обычную упругую (электронную и ионную) поляризацию может накладываться релаксационная поляризация, повышающая диэлектрическую проницаемость.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

* Подробная статья опубликована в ЖЭТФ, 33, 320 (1957).

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ, В. А. ИСУПОВ, А. И. АГРАНОВСКАЯ
и Е. Д. ШОЛОХОВА

ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

(Тезисы доклада*)

1. В докладе приводятся результаты работы по изучению поляризации и диэлектрических потерь поликристаллических образцов некоторых твердых растворов первого и второго рода.

2. Приводятся результаты изучения системы твердых растворов $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$.

3. Изучена система твердых растворов $\text{BaTiO}_3 \div \text{LaAlO}_3$.

4. Проведено изучение твердых растворов первого рода на основе пиротанталатов стронция: $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7$.

5. Приводятся результаты предварительного изучения системы твердых растворов второго рода: $\text{BaTiO}_3 \div \text{BaTa}_2\text{O}_6$ и $\text{BaTiO}_3 \div \text{BaNb}_2\text{O}_6$.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

* Подробная статья опубликована в ЖТФ, 27, 2528 (1957); ДАН СССР, 113, 803; 1053 (1957).

Я. М. КСЕНДЗОВ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РУТИЛА

Экспериментальные исследования

При исследованиях применялась двуокись титана специальной очистки; ее химический и спектральный анализ приводился в работе [1]. Дополнительно проведенный спектральный анализ показал отсутствие в TiO_2 примесей P, Ta, Nb, Sb, V, Mo, W и U. Предельная чувствительность спектрального анализа для примесей этих элементов в TiO_2 , по данным М. П. Атрошенко, находится в пределах от 0,0005% для Sb до 1% для Ta; для наиболее вероятной примеси Nb чувствительность анализа не превосходит нескольких сотых процента, что примерно соответствует данным работы [2].

Электрические свойства поликристаллического рутила указанной чистоты при обжиге в интервале $1400 \div 1450^\circ$ приведены в работе [1] и характеризуются аномально высокими значениями ϵ (до 2000) и $\text{tg } \delta$ с дисперсией в области $10^5 \div 10^7$ Hz. Дополнительные данные температурных зависимостей ϵ и $\text{tg } \delta$ при разных частотах приводятся на рис. 1 и 2.

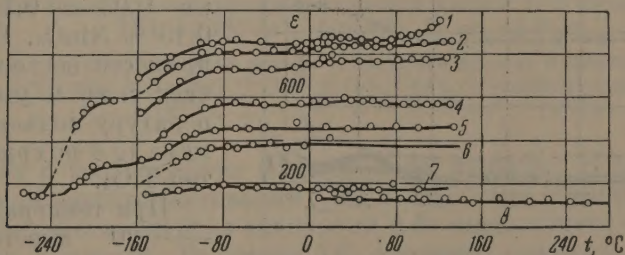


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости спектрально чистой TiO_2 от температуры при различных частотах: 1 — $2 \cdot 10^2$, 2 — $4 \cdot 10^3$, 3 — $1 \cdot 10^4$, 4 — $7,5 \cdot 10^4$, 5 — $1,5 \cdot 10^5$, 6 — $3,5 \cdot 10^5$, 7 — $2,5 \cdot 10^6$, 8 — $2,3 \cdot 10^7$ Hz

Как видно из приведенных рисунков, при температуре ниже -240° значения ϵ при разных частотах совпадают и равны $\sim 140-150$. При увеличении температуры значение ϵ при низких частотах возрастает последовательно двумя ступенями; с увеличением частоты рост ϵ с температурой уменьшается и при частоте $\sim 2 \cdot 10^7$ Hz величина ϵ не изменяется вплоть до 400° . Величина $\text{tg } \delta$ при низких частотах проходит через максимумы при температурах подъема ϵ , а при радиочастотах сперва возрастает, а затем остается практически постоянной в широком интервале температур.

Примеси окислов щелочных металлов Li и K, щелочноземельных металлов Ca, Sr, Ba и Mg, а также окислов Cu, Co и Ni в количестве $0,03 \div 2\%$ существенно не изменяют ни величин ϵ и $\text{tg } \delta$, ни их зависимости от температуры и частоты. Электропроводность TiO_2 с примесью Cu_2O , Li_2O или

K_2O заметно увеличивается в области температур ниже 200° ; в этом же интервале резко уменьшается энергия активации.

Примеси Al_2O_3 и Fe_2O_3 резко влияют на электрические свойства TiO_2 . Добавка уже нескольких сотых процента окислов Fe или Al ликвидирует аномальные свойства TiO_2 : уменьшает $tg\delta$ и ϵ до обычного значения для рутила ($\epsilon \sim 105$). Примеси окислов четырехвалентных металлов Zr и Sn сдвигают начало аномального подъема ϵ и $tg\delta$ к повышенным температурам [1]. Примесь окислов La_2O_3 , SiO_2 и ThO_2 только несколько уменьшает абсолютную величину ϵ . Существенное отличие влияния примесей La, Si и Th от влияния примесей Fe, Al, Zr и Sn вызвано резким отличием размеров ионов первых от размеров иона Ti^{4+} . Ионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} и Sn^{4+} обладают радиусами, близкими к радиусу Ti^{4+} , и могут занимать узлы в титановой части решетки; замещение иона Ti^{4+} ионами La^{3+} , Th^{4+} и Si^{4+} невероятно.

Особенно резко влияют на электрические свойства TiO_2 примеси некоторых окислов металлов групп 5 и 6 системы Менделеева, обладающих максимальной валентностью, большей четырех. Небольшие добавки окислов Nb, Ta, W и U увеличивают ϵ до нескольких десятков тысяч. Так, добавка 0,03 % U_3O_8 увеличивает ϵ до 10 000, а добавка 0,1 % Nb_2O_5 , Ta_2O_5 или U_3O_8 — до 40 000. На

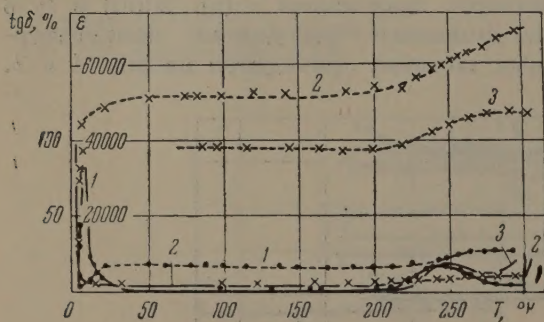


Рис. 3. Зависимости тангенса угла потерь (сплошные линии) и диэлектрической проницаемости (пунктирные линии) спектрально чистой TiO_2 от примеси к ней и от температуры:
1 — $TiO_2 + 0,03\% U_3O_8$, 2 — $TiO_2 + 0,1\% U_3O_8$,
3 — $TiO_2 + 0,15\% Nb_2O_5$

с частотой дисперсии для чистой TiO_2 (рис. 4) и при содержании 0,1 % U_3O_8 находится выше 10^9 — 10^{10} Hz. Добавки WO_3 к TiO_2 увеличивают не только величину ϵ , но и температуру начала роста ϵ . Примеси U, Nb, Ta и W вызывают резкое изменение цвета образцов TiO_2 ; после обжига образцы имеют темный цвет, подобный восстановленной TiO_2 . Примеси V_2O_5 и Cr_2O_3 влияют на ϵ и $tg\delta$ так же, как и Al и Fe (рис. 5). Образцы с добавкой V_2O_5 имеют такой же темный цвет, как и восстановленная TiO_2 . Температурная зависимость $tg\delta$ в TiO_2 с примесями V_2O_5 и Cr_2O_3 почти точно отвечает температурной зависимости электропроводности. Очень резко влияют на электропроводность TiO_2 примеси U, Nb, Ta и W, тогда как примеси V, Cr и Mo сравнительно мало меняют величину электропроводности. На рис. 6 приводятся зависимости удельной электропроводности σ от температуры для чистой TiO_2 и TiO_2 с различной концентра-

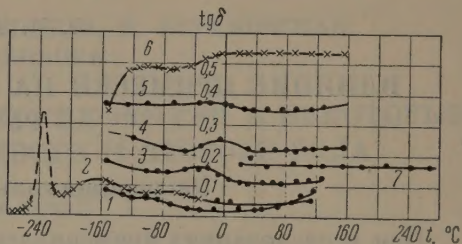


Рис. 2. Зависимость тангенса угла потерь спектрально чистой TiO_2 от температуры при различных частотах: 1 — 10^2 , 2 — 10^3 , 3 — 10^4 , 4 — $7,5 \cdot 10^4$, 5 — $3,5 \cdot 10^5$, 6 — $2,5 \cdot 10^6$, 7 — $2,3 \cdot 10^7$ Hz

при температурах $-40 \div -20^\circ$ имеется еще один подъем ϵ и максимум $tg\delta$, тем более заметный, чем меньше концентрация примесей. Частота дисперсии в TiO_2 с примесями U, Nb и Ta увеличивается по сравнению с чистой TiO_2 .

При температурах $-40 \div -20^\circ$ имеется еще один подъем ϵ и максимум $tg\delta$, тем более заметный, чем меньше концентрация примесей. Частота дисперсии в TiO_2 с примесями U, Nb и Ta увеличивается по сравнению с чистой TiO_2 .

цией примесей U_3O_8 , полученные в поле $F = 200 \text{ V см}^{-1}$. На всех приведенных кривых можно отличить три участка: область низких температур, в которой σ изменяется незначительно, область средних температур с значительной зависимостью σ от температуры и область высоких температур — с таким же изменением σ , как и у чистой TiO_2 . Зависимость электропроводности от температуры может быть представлена трехчленной формулой:

$$\sigma = A_1 f(t) + A_2 \exp(-\Delta E_2 / 2kT) + A_3 \exp(-\Delta E_3 / 2kT), \quad (1)$$

где $\Delta E_2 < \Delta E_3$.

При низких температурах вид функции $f(t)$ не может быть точно определен, так как $\lg \sigma$ нелинейно зависит от $1/T$; значение σ на этом участке

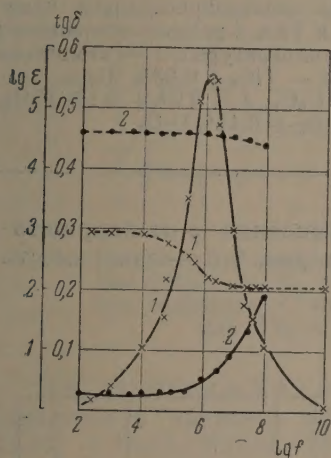


Рис. 4

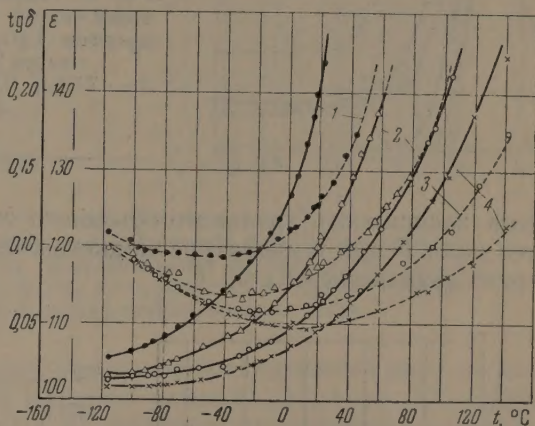


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости тангенса угла потерь (сплошные линии) и диэлектрической проницаемости (пунктирные линии) спектрально чистой TiO_2 (кривые 1) и $TiO_2 + 0,1\% U_3O_8$ (кривые 2) от частоты

Рис. 5. Зависимости тангенса угла потерь (сплошные линии) и диэлектрической проницаемости (пунктирные линии) $TiO_2 + 0,15\% Cr_2O_3$ от температуры при частотах: 1 — $2 \cdot 10^2 \text{ Hz}$, 2 — 10^3 , 3 — $3 \cdot 10^3$, 4 — 10^4 Hz

увеличивается с возрастанием концентрации примеси. В табл. 1 приводятся значения энергии активации ΔE_2 и ΔE_3 , определенные из рис. 6.

На втором участке энергия активации ΔE_2 уменьшается с увеличением концентрации примесей. Величина ΔE_3 примерно одинакова для всех образцов.

Таблица 1

Энергия активации TiO_2 с различным содержанием примеси U_3O_8

Энергия активации, eV	TiO_2	$TiO_2 + 0,06\% U_3O_8$	$TiO_2 + 0,1\% U_3O_8$	$TiO_2 + 0,16\% U_3O_8$
ΔE_2	—	1,33	1,0	0,75
ΔE_3	3,6	3,4	3,6	3,2

Температурная зависимость электропроводности TiO_2 с примесями V, Cr и Nb (рис. 7) состоит только из двух участков: высокотемпературного с энергией активации примерно такой же, как у TiO_2 , и низкотемпературного с энергией активации ΔE_1 , определяемой родом и количеством примесей. При равной концентрации примесей величина ΔE_1 у TiO_2 , содержащей примеси Nb_2O_5 , значительно меньше, чем у TiO_2 , содержащей примеси V и Cr. Так, при концентрации 0,3% V или Cr $\Delta E_1 = 0,59 - 0,50 \text{ eV}$ соответственно, а при содержании 0,3% Nb $\Delta E_1 \approx 0,15 \text{ eV}$, т. е. в четыре раза меньше.

Электропроводность образцов TiO_2 с примесями U, Nb, Ta и W резко зависит от напряженности поля. На рис. 8 представлена зависимость $\lg \sigma - f(1/T)$ при разных напряженностях поля для образца TiO_2 , содержащего примесь 0,1 % U_3O_8 . При увеличении F зависимость σ от температуры принимает вид, аналогичный проводимости в металлах. Область температур с проводимостью металлического типа увеличивается при возрастании напряженности поля. На рис. 9,а при-

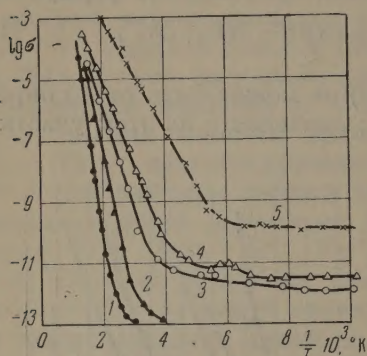


Рис. 6. Зависимость электропроводности химически чистой TiO_2 и TiO_2 с разным содержанием примеси U_3O_8 от температуры: 1 — химически чистая TiO_2 , 2 — $\text{TiO}_2 + 0,03\% \text{U}_3\text{O}_8$, 3 — $\text{TiO}_2 + 0,065\% \text{U}_3\text{O}_8$, 4 — $\text{TiO}_2 + 0,1\% \text{U}_3\text{O}_8$, 5 — $\text{TiO}_2 + 0,16\% \text{U}_3\text{O}_8$

ведена зависимость удельного объемного сопротивления ρ от напряженности поля F при температуре жидкого азота, на рис. 9,б — зависимость энергии активации ΔE_2 от F .

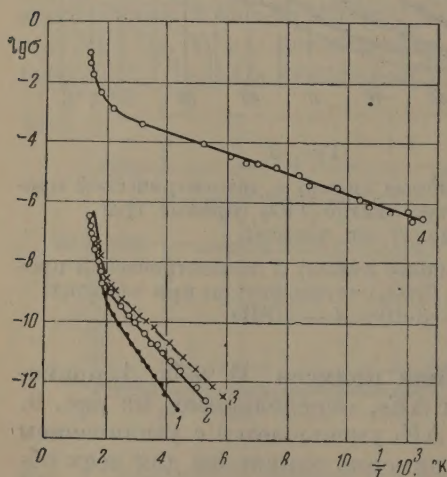


Рис. 7

Рис. 7. То же, что на рис. 6, но для TiO_2 с разными примесями: 1 — $\text{TiO}_2 + 0,15\% \text{V}_2\text{O}_5$, 2 — $\text{TiO}_2 + 0,15\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, 3 — $\text{TiO}_2 + 0,5\% \text{V}_2\text{O}_5$, 4 — $\text{TiO}_2 + 0,15\% \text{Nb}_2\text{O}_5$

Рис. 8. Зависимость электропроводности $\text{TiO}_2 + 0,1\% \text{U}_3\text{O}_8$ от температуры при разных напряженностях поля: 1 — 800, 2 — 2000, 3 — 2400, 4 — 3200, 5 — 4000 V cm^{-1}

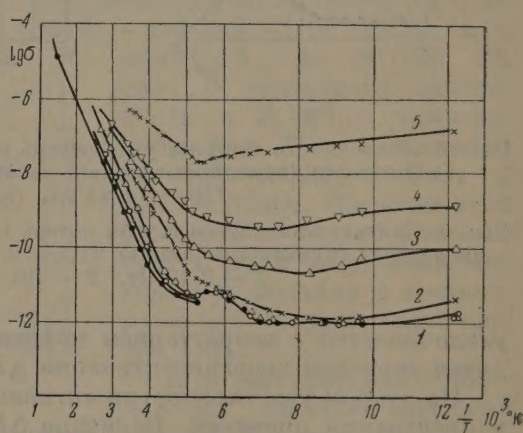


Рис. 8

Закон Ома при температуре жидкого азота выполняется до 2000 V cm^{-1} ; выше этой напряженности поля электропроводность весьма точно удовлетворяет уравнению

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta/F)$$

с коэффициентом $\beta = 5,5 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$.

Отклонение от закона Ома при комнатных температурах начинается при меньших напряженностях поля, и зависимость σ от F наиболее точно удовлетворяет равенству

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(\Delta E_2 - \alpha \sqrt{F})/2kT].$$

Величина максимальной напряженности поля была ограничена возможностью нагрева образцов. Максимальное тепловыделение $\sim 0,02$ W в образце TiO_2 с примесью 0,1 % U_3O_8 было при $F = 4000$ В см $^{-1}$. Определение знака термо-эдс показало, что все составы с примесями U, Nb, Ta и W имеют электронную проводимость.

Электропроводность TiO_2 с примесями V, Cr и Mo не зависит от напряженности поля до 8000 В см $^{-1}$ во всем исследованном интервале температур.

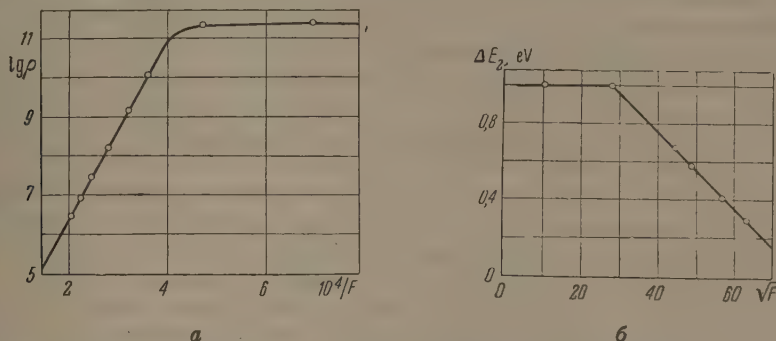


Рис. 9, а. — зависимость удельного объемного электросопротивления $\text{TiO}_2 + 0,1\%$ U_3O_8 от напряженности электрического поля при температуре жидкого азота, б — зависимость энергии активации ΔE_2 от напряженности электрического поля

При введении в TiO_2 в равных концентрациях примесей двух окислов, валентность катионов которых в сумме равна 8, например: $\text{UO}_3 + \text{MgO}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и т. д. величина ϵ приобретает нормальное значение $\sim 105 \div 110$, $\text{tg } \delta \approx 3 \div 5 \cdot 10^{-4}$, а электропроводность уменьшается на 5—6 порядков по сравнению с TiO_2 , содержащей примеси только Nb, Ta и U.

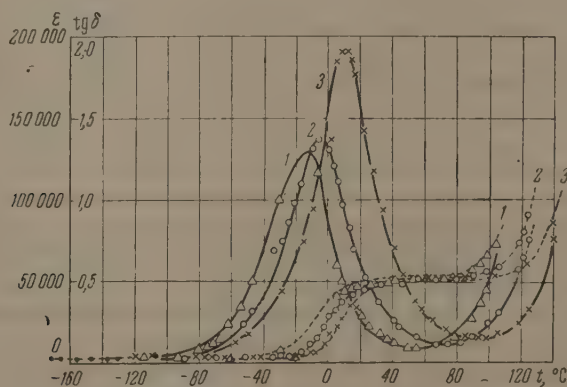


Рис. 10. Зависимости тангенса угла потерь (сплошные линии) и диэлектрической проницаемости (пунктирные линии) для TiO_2 с примесью 0,16% U_3O_8 и 0,25% Fe_2O_3 от температуры при различных частотах: 1 — $2 \cdot 10^2$, 2 — $1 \cdot 10^3$, 3 — $1 \cdot 10^4$ Гц

Если сумма валентностей примесей больше 8, например: $\text{UO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$, то аномальные свойства сохраняются, а температура начала роста ϵ может значительно увеличиться (рис. 10). При разных концентрациях примесей с общей валентностью 8 выявляется действие избытка примеси с большей валентностью.

Можно предположить, что аномально высокая величина ϵ и резкая зависимость ϵ от напряженности поля вызваны существованием заборных

слоев на границе с электродами. Для проверки этого предположения было измерено распределение потенциалов при помощи электрометра и зондов, а также были сравнены значения электропроводности, определенной мостовым и компенсационным методами. Распределение потенциалов у образцов с примесями U, Nb и Ta оказалось линейным, а значения σ , определенные компенсационным и мостовым методами, различаются между собой не более чем на 3—5%. Было определено также, что величина ϵ не зависит от толщины образцов в пределах 0,5—6 мм. Таким образом, аномально высокие значения ϵ и резкая зависимость σ от напряженности поля не вызваны явлениями на границе с электродами, а представляют собой свойства, внутренне присущие данному составу.

Обсуждение результатов эксперимента

1. Резко увеличенные значения ϵ рутила наблюдались неоднократно в очищенных препаратах [1, 3], в различных марках технического сырья [4] и в техническом сырье с добавкой окислов щелочноземельных металлов [5]. Различие между экспериментальными данными указанных работ в основном связано с различием области температур и частот, в которых наблюдались аномальные электрические свойства рутила.

На основе изложенных выше данных возможно высказать предположение, что аномально высокие значения ϵ в чистых или технических препаратах TiO_2 связаны с наличием в них примесей окислов Nb или Ta. Действие, оказываемое примесями Al и Fe на электрические свойства чистой TiO_2 , можно понять, если предположить, что в TiO_2 уже имеются примеси Nb и Ta. Так как чувствительность спектрального анализа этих примесей невелика, а экспериментальные данные показывают, что достаточно ввести примеси порядка 0,01 % для резкого усиления «аномальных» свойств, то данные спектрального анализа не противоречат высказанному предположению.

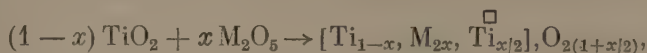
В природных минералах и технических препаратах TiO_2 имеются в растворенном состоянии примеси с различными валентностями, в скомпенсированном четырехвалентном состоянии. Химическая очистка, даже самая тщательная, нарушает скомпенсированное состояние между примесями, так как одни, например Fe_2O_3 и Al_2O_3 , удаляются легче, чем другие, например P_2O_5 и Ta_2O_5 . Благодаря этому «аномальные» электрические свойства наиболее ярко проявляются в очищенном препарате TiO_2 . Нарушение скомпенсированного состояния примесей может произойти также за счет различной растворимости их в стекле, которое образуется при спекании технических препаратов. Действительно, увеличение температуры обжига образцов TiO_2 , изготовленных из технического сырья, как показали наши опыты, или введение в состав технического сырья TiO_2 окислов щелочноземельных металлов [5], облегчающих стеклообразование, вызывает появление аномально высоких значений ϵ и $\text{tg } \delta$. Можно также предположить, что в абсолютно чистых препаратах TiO_2 возможно появление «аномально» высоких значений ϵ за счет дефектов решетки.

2. Внимательное рассмотрение рис. 1, 2 и 3, а также данных, опубликованных в работах [1, 5], показывает существенное отличие температурных и частотных зависимостей ϵ и $\text{tg } \delta$ от классической картины при релаксационных процессах. В широком интервале температур, в котором ϵ имеет аномально высокое значение, сохраняется сильная зависимость ϵ от частоты, а при частотах более $2 \cdot 10^7$ Нз до 400° сохраняется обычное для TiO_2 значение $\epsilon = 110$. Максимумы $\text{tg } \delta$ наблюдаются только при технических и звуковых частотах; при радиочастотах $\text{tg } \delta$ возрастает при низких температурах и имеет постоянное значение во всем остальном интервале температур (если учесть потери проводимости). Аналогичная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ от температуры и частоты наблюдается и в TiO_2 с примесями U_3O_8 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Следовательно, частота дисперсии ϵ , связан-

ная с постоянной времени процесса поляризации, является величиной постоянной, не зависящей от температуры. Таким образом поляризация, вызывающая аномально высокие значения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$, в чистой TiO_2 и TiO_2 с примесями связана не с тепловой релаксацией, а с колебаниями, обладающими определенными собственными частотами.

3. Как видно из экспериментальных данных, аномальные электрические свойства TiO_2 связаны с лишней нескомпенсированной валентностью примесей и потому определяются состоянием их лишних валентных электронов, которое зависит от типа образующегося твердого раствора. Растворение примесей с валентностью катионов, большей, чем у катиона основного окисла, может происходить двумя способами:

а) При реакции между примесью и основным окислом, сопровождающейся образованием вакантных узлов в катионной части решетки, образуется твердый раствор типа вычитания. В этом случае все валентные электроны связаны:

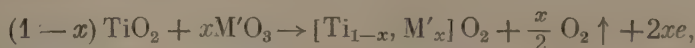


где значок \square над символом элемента обозначает вакантный узел.

б) При реакции, сопровождающейся частичной диссоциацией кислорода, образуется твердый раствор замещения, например:



или для шестивалентных примесей



где e — лишние валентные электроны примеси.

В кристаллической решетке такого твердого раствора вакантных узлов нет. Образование твердого раствора внедрения мало вероятно вследствие необходимости полной диссоциации окисла примеси. Рассмотрим вероятность образования твердых растворов типа «а» или «б».

Энергию образования вакантного узла W_H можно приближенно рассчитывать по формуле [6]:

$$W_H = W_L - \frac{1}{2} e\varphi,$$

где W_L — энергия решетки, приходящаяся на один ион титана, а φ — электростатический потенциал, возникающий в результате образования вакантного узла.

Энергия решетки, приходящаяся на одну молекулу TiO_2 , равна:

$$W_0 = A_m e^2 z^2 (1 - 1/n) / R_0, \quad (2)$$

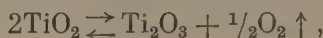
где A_m — постоянная Маделунга, равная для рутила 4,816; R_0 — расстояние между ионами Ti^{4+} и O^{2-} . При $R_0 = 1,96 \text{ \AA}$, $n = 9$ и $z = 2$ значение $W_0 = 125 \text{ eV}$, а $W_L = 1/2 W_0 = 62,5 \text{ eV}$.

Величина φ определяется из равенства;

$$\varphi = \frac{4e}{r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right).$$

Минимальная величина r_0 равна $0,64 \text{ \AA}$ — радиусу иона Ti^{4+} ; при этом φ максимально и равно 90 V , а минимальная энергия образования вакантного узла в титановой части решетки составляет $\sim 20 \text{ eV}$. Максимальная энергия образования твердого раствора замещения по типу «б» равна либо энергии образования вакантного узла в кислородной части решетки, который затем занимает лишний кислород примеси, либо

энергии диссоциации примесного окисла. Для свободной энергии реакции



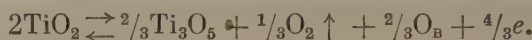
из данных о восстановлении TiO_2 в токе водорода получено равенство [12].

$$\Delta F = 71600 - 22,21T,$$

откуда для константы равновесия имеем:

$$K_p = P_{\text{O}_2^{1/2}} = 6,3 \cdot 10^4 \exp(-35800/T).$$

Так как первичным продуктом при восстановлении TiO_2 является Ti_3O_5 , то реакция восстановления TiO_2 с учетом образования вакантных узлов (O_v) и лишних валентных электронов e может быть записана так:



Константа равновесия реакции

$$K_p = P_{\text{O}_2^{1/2}} X\text{O}_v^{2/3} Xe^{4/3},$$

где $X\text{O}_v$ и Xe — концентрации вакантных узлов и лишних валентных электронов.

Вследствие того, что $X\text{O}_v = \frac{1}{2}Xe$, имеем:

$$X\text{O}_v = \frac{1}{2}Xe = K_p^{3/2} P_{\text{O}_2^{-1/6}} = 10^2 [\exp(-35800/2T)] P_{\text{O}_2^{-1/6}}. \quad (3)$$

Таким образом, энергия образования вакантных узлов в кислородной части решетки ($\sim 3,1$ eV) значительно меньше энергии образования вакантных узлов в титановой части решетки (~ 20 eV), поэтому в результате реакции образуется твердый раствор типа замещения (тип «б»).

Из уравнения (3) следует также, что число лишних валентных электронов, а следовательно, и электропроводность изменяется экспоненциально с температурой при энергии активации 3,1 eV и обратно пропорционально давлению кислорода в степени $1/6$; это согласуется с экспериментальными данными [7].

Лишние валентные электроны примесей могут иметь два связанных состояния. В одном, основном, состоянии электроны находятся на оболочке примесей ионов. Во втором, связанном, состоянии лишние валентные электроны находятся на значительном расстоянии от примесей, но связаны с ними кулоновской энергией появляющегося при этом лишнего заряда иона примеси. Переход электронов примесей из первого во второе состояние обуславливается значительным выигрышем энергии вследствие поляризации и уменьшения размера иона при увеличении его зарядности. Необходимо принять во внимание, что четырехвалентные ионы Nb, Ta, U и некоторых других элементов имеют радиус, превышающий ионный радиус Ti^{4+} (равный 0,64 Å), и их растворение связано с образованием упругих напряжений в решетке. Переход таких ионов в большую валентность уменьшает их размер и, следовательно, уменьшает энергию упругих напряжений. Величина упругой энергии, связанная с растворением ионов отличного радиуса, может быть рассчитана из разложения энергии по параметру r смещения ионов из положения равновесия:

$$W(r_0 + \Delta r) = -W_0 + \frac{\alpha}{2} \Delta r^2 - \frac{\beta}{3} \Delta r^3. \quad (4)$$

Ограничиваясь квадратичным членом из равенства (2) для упругой энергии, имеем:

$$\Delta W = n(\Delta r / R_0) W_0 / 2.$$

Если учесть, что

$$R_0 = r_{O^{2-}} + r_{Ti^{4+}} \text{ и } \Delta r / R_0 = 0,326 \Delta r / r_{Ti^{4+}},$$

где $\Delta r = r_k - r_{Ti^{4+}}$, для упругой энергии в решетке TiO_2 получаем:

$$\Delta W \approx 66 \left(\frac{\Delta r}{r_{Ti^{4+}}} \right)^2 \text{ eV}.$$

При отличии радиуса иона примеси от радиуса Ti^{4+} на 5% $\Delta W = 0,15 \text{ eV}$, на 10% $\Delta W = 0,66 \text{ eV}$ и на 15% $\Delta W = 1,5 \text{ eV}$.

Таким образом, отличие радиуса катионов примесей от размера Ti^{4+} приводит к накоплению значительной упругой энергии, которая является основным фактором, ограничивающим предельную концентрацию твердых растворов. Переход ионов элементов, имеющих в четырехвалентном состоянии размер больше $0,64 \text{ \AA}$, в состояние с наибольшей зарядностью уменьшает энергию системы, что облегчает переход лишних валентных электронов во второе связанное состояние.

Ионы Nb^{4+} , Ta^{4+} , W^{4+} и U^{4+} имеют радиусы, большие, чем у иона титана ($0,69, 0,69, 0,68$ и $1,08 \text{ \AA}$ соответственно), поэтому в решетке TiO_2 они переходят в пятизарядное (Nb^{5+} , Ta^{5+}) или шестизарядное (U^{6+} , W^{6+}) состояние. Ионы V^{4+} , Cr^{4+} , P^{4+} и As^{4+} имеют радиусы меньше $0,64 \text{ \AA}$, их переход в состояние с большей валентностью, наоборот, вызовет только накопление упругой энергии и является потому невероятным.

Можно полагать, что энергетически наиболее выгодным для некоторых из этих ионов является трехзарядное состояние, что видно на примерах окислов V и Cr. Если учесть, что образование иона Ti^{3+} связано с увеличением энергии решетки на $0,4 \text{ eV}$ вследствие увеличения его радиуса от $0,64$ до $0,69 \text{ \AA}$, то становится очевидным, что наиболее вероятным состоянием ионов Nb, Ta, U и W в решетке TiO_2 является их максимальная валентность при сохранении четырехзарядного состояния ионов Ti.

4. Во втором связанном состоянии лишние валентные электроны примесей находятся в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ и показателем преломления n в поле $U(r)$, созданном лишним зарядом примеси Ze. Энергетическое состояние электронов пятизарядных ионов определяется из уравнения Шредингера, в котором для учета периодического потенциала решетки масса электрона заменена эффективной массой [8], аналогично задаче для атома водорода, а для шестизарядных ионов — так же, как и для атома гелия [9].

Для пятизарядных ионов лишним зарядом является заряд $+e$, и энергия электрона и радиус электронной орбиты a в основном состоянии равны

$$E_{1s} = E_{1s}^0 \frac{m^*}{m\epsilon^2}, \quad a = a_0 \frac{\epsilon m}{m^*},$$

где m^* — эффективная масса электрона, $E_{1s}^0 = 13,55 \text{ eV}$ — энергия электрона атома водорода в основном состоянии, $a_0 = 0,523 \text{ \AA}$ — радиус первой борновской орбиты.

Для шестизарядных ионов лишним зарядом является заряд $+2e$; энергия ионизации первого лишнего электрона и радиус электронной оболочки равны:

$$I = 0,903e^2 / \epsilon a_1 = 1,806 E_{1s}, \quad a_1 = a.$$

Для приближенного расчета можно принять, что величина ϵ определяется только электронной частью поляризации, а величина эффективной массы равна массе свободного электрона. Тогда $E_{1s} = 13,55/n^4 = 13,55/57 = 0,24 \text{ eV}$, $a = 4,2 \text{ \AA}$ для пятизарядного иона и $I = 0,43 \text{ eV}$, $a = 4,2 \text{ \AA}$ для шестизарядного иона. Из данных по электропроводимости имеем $\Delta E \approx 0,15 \text{ eV}$ для примесей Nb и Ta и $\Delta E \approx 1 \text{ eV}$ для примесей окиси урана, которые только по порядку величины согласуются с рассчитанными. Частота $\nu = E_{1s}/h$ больше 10^{13} сек^{-1} , т. е. значительно больше

собственных частот колебаний ионов, поэтому применение для расчета $n^2 = \epsilon$ возможно.

5. Поляризуемость α такого квазиатома, как следует из классического и квантовомеханического рассмотрения [10], пропорциональна кубу радиуса электронной оболочки, т. е.

$$\alpha = \frac{9}{2} a^3.$$

Для расчета диэлектрической проницаемости прибегнем к приему, примененному в работе [11], т. е. сопоставим с нашей средой, в которой $\epsilon_0 = 114$, вспомогательную среду, в которой диэлектрическая проницаемость в ϵ_0 раз меньше. При статистически равномерном распределении атомов примесей можно точно применить метод расчета Лоренца. Для поляризующего поля имеем:

$$E_{II} = E_{cp} + 4\pi \frac{P}{3} = E_{cp} + 6\pi N a^3 E_{II} = \frac{E_{cp}}{1 - 6\pi N a^3},$$

где N — число атомов примесей в см^3 .

Из равенства $D = E_{cp} + 4\pi P$ для вспомогательной среды с примесями получаем:

$$\epsilon_{II} = 1 + \frac{18\pi N a^3}{1 - 6\pi N a^3};$$

ϵ истинной среды с примесями получается умножением ϵ_{II} на ϵ_0 , т. е.

$$\epsilon = \epsilon_0 \left[1 + \frac{18\pi N a^3}{(1 - 6\pi N a^3)} \right].$$

Величина $\epsilon \rightarrow \infty$ при $6\pi N a^3 \rightarrow 1$, что соответствует концентрации примесей $\sim 2,5\%$, а изменение ϵ в 2 раза, как следует из равенства, можно ожидать при концентрации примесей $\leq 1\%$. Экспериментальные данные показывают, что уже при концентрации примесей порядка $0,1\%$ значение $\epsilon > 10\,000$, т. е. ϵ увеличивается более чем на два порядка по сравнению с ϵ_0 .

Необходимо также отметить, что частота дисперсии, полученная из эксперимента, на много порядков меньше частоты, определенной из соотношения $\nu = \frac{E1s}{h}$ и частоты дисперсии ϵ_0 среды. Экспериментально определено также, что частота дисперсии увеличивается с возрастанием концентрации примесей, в то время как соотношение $\nu = E/h$ либо дает независимость ν от концентрации, либо приводит к уменьшению частоты, так как обычно E уменьшается с ростом концентрации примесей. Таким образом, учет поляризации отдельно рассматриваемых примесных центров приводит к таким значениям ϵ и такой зависимости ϵ от частоты, которые значительно расходятся с экспериментальными данными.

6. Быстрое увеличение ϵ с ростом концентрации примесей и ее зависимость от частоты наиболее вероятно связано с взаимодействием электронов примесных центров. Известно, что это взаимодействие, также как и для атомов водорода, приводит к возникновению обменной энергии. Для обменной энергии A при $R/a \gg 1$ (где R — расстояние между атомами примесей) и пренебрежении членами, содержащими множители $\exp(-2R/a)$ и $\exp(-1,5 R/a)$, с учетом ϵ среды можно получить [9]:

$$A = \frac{e^2}{n^2 a} \left(1 + \frac{R}{3a} \right) \left(1,7 + 1,2 \lg \frac{R}{a} \right) \exp \left(-\frac{R}{a} \right).$$

При $a = 4,2 \text{ \AA}$ и $n^2 = 7,6$ частота обмена $\nu = 2A/\pi h$, в зависимости от концентрации примесей, приведена в табл. 2.

Изменение частоты обмена качественно согласуется с зависимостью частоты дисперсии ϵ от концентрации атомов примесей. Кроме того, вели-

Таблица 2

Обменная энергия A и частота обмена ν в зависимости от концентрации атомов примесей в TiO_2

Концентрация атомов примесей ϑ , %	Число атомов примесей N , см^{-3}	Расстояние между атомами примесей R/a , Å	$\frac{R}{a}$	Обменная энергия A , эрг	Частота обмена, сек^{-1}
0,001	$3,2 \cdot 10^{17}$	145	34,5	$2 \cdot 10^{-26}$	2,0
0,01	$3,2 \cdot 10^{18}$	68	16,15	$8 \cdot 10^{-19}$	$8 \cdot 10^7$
0,1	$3,2 \cdot 10^{19}$	31,5	7,5	$2 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{11}$
0,3	$9,6 \cdot 10^{19}$	21,8	5,2	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{12}$

чина обменной энергии и частота обмена зависят только от расстояния между атомами примесей и радиуса электронной оболочки и не зависят от температуры, что можно сопоставить с постоянством частоты дисперсии ϵ в широком интервале температур, наблюдаемом на опыте. Изменение частоты обмена может быть следствием перехода электрона из одного состояния атома в другое или перехода электронов на возбужденный уровень в пределах измененного состояния атома. Это приводит к возрастанию радиуса орбит электронов, что, вероятно, и определяет подъем ϵ и $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в области низких температур. Значительное увеличение ϵ , по-видимому, определяется большой поляризуемостью электронов во время обмена вследствие возможности их пребывания во всем объеме, заключенном между атомами примесей. Из данных табл. 2 следует, что эффект «аномальной» поляризации в чистой TiO_2 может быть обусловлен концентрацией атомов примесей $\sim 0,01$ %.

Возможность обмена электронами между примесными центрами означает, что потенциальный барьер, образованный кулоновским потенциалом атомов примесей, проницаем для электронов. Полная электропроводность, связанная с наличием примесей, поэтому будет состоять из двух частей: электропроводности, обусловленной тепловой ионизацией с переходом электронов в зону проводимости, которая зависит от температуры, и электропроводности, обусловленной туннельным эффектом и не зависящей от температуры. Электропроводность, связанная с туннельным эффектом, будет выявляться при низких температурах, когда число электронов в зоне проводимости мало. В TiO_2 с примесью U_3O_8 энергия ионизации велика (~ 1 eV), и число электронов в зоне проводимости быстро убывает при уменьшении температуры; вследствие этого удастся экспериментально наблюдать часть электропроводности, связанную с туннельным эффектом. Для примесей пятивалентных элементов с энергией активации $\sim 0,2$ eV эта часть электропроводности, очевидно, должна выявляться при более низких температурах, чем было достигнуто в эксперименте.

Электрическое поле снижает высоту потенциального барьера, что проявляется в уменьшении энергии тепловой ионизации, и уменьшает ширину барьера, что обнаруживается по резкому увеличению части электропроводности металлического типа (см. рис. 8 и 9). Зависимость части электропроводности металлического типа от электрического поля можно приближенно рассчитать по изменению ширины потенциального барьера. В электрическом поле потенциальная энергия электрона между двумя примесными центрами, находящимися на расстояниях R , равна

$$U = -\frac{e^2 R}{\epsilon a (R - a)} - eFr,$$

а ширина потенциального барьера l на уровне E при некоторых пренебрежениях выражается равенством:

$$l = \frac{R}{1 + \frac{eFR}{U_m - E}},$$

где U_m — глубина потенциальной ямы.

Заменяв истинный потенциальный барьер на прямоугольный, для коэффициента прозрачности имеем:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{2}{h} \sqrt{2m^* (U_m - E)} \frac{R}{1 + \frac{eFR}{U_m - E}} \right].$$

При $eFR > U_m - E$ для электропроводности получаем:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{2}{h} \sqrt{2m^*} \frac{(U_m - E)^{3/2}}{eF} \right],$$

где m^* — эффективная масса электрона.

Сравнение с экспериментально полученной зависимостью $\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta/F)$ дает для β :

$$\beta = \frac{2\sqrt{2m^*}}{h} (U_m - E)^{3/2}.$$

При $U_m - E = 0,5$ eV, что взято из расчета шестизарядного иона примеси, для β получаем $1,2 \cdot 10^5$ V см⁻¹. Это согласуется со значением $\beta = 5,5 \cdot 10^4$ V см⁻¹, полученным экспериментально.

Резкое отклонение от закона Ома должно начинаться при F , определяемой из выражения: $eFR = U_m - E$. При концентрации примесей 0,1 % ($R \approx 31$ Å) находим $F \approx 5 \cdot 10^3$ V см⁻¹, что по порядку величины согласуется со значением $2 \cdot 10^3$ V см⁻¹, полученным из эксперимента.

Отсутствие аномальной дисперсии в частотной зависимости ϵ в связи с резонансным характером явлений, ограничивающих поляризацию, по-видимому, является следствием сильного торможения электрона средой.

Заключение

1. Только те примеси, которые обладают валентностью и радиусом иона, большими, чем у титана, оказывают резкое влияние на величину ϵ , $\text{tg } \delta$ и электропроводность TiO_2 . Такие примеси образуют F -центры, и энергетический спектр лишних валентных электронов может быть рассчитан подобно атомам водорода или гелия. Высокое значение показателя преломления вызывает образование больших радиусов орбит лишних валентных электронов и значительной поляризуемости. Однако только этим эффектом невозможно объяснить резкий рост ϵ и зависимость дисперсии ϵ от температуры, частоты и концентрации атомов примесей.

2. Поляризация, вносимая примесными центрами, имеет не релаксационный, а резонансный механизм. Частота резонанса отвечает частоте обмена электронами между примесными центрами и зависит только от концентрации атомов примесей и радиуса орбит электронов. Экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с приближенным расчетом, учитывающим взаимодействие электронов примесных центров.

Цитированная литература

1. Ксендзов Я. М., ЖТФ, 20, 117 (1950).
2. Меламед И. В., Заводск. лаборатория, 9 (1955).
3. Nicolini L., Nature, 170, 938 (29 ноября 1952).
4. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С. и др., ЖТФ, 21, 547 (1951).
5. Сканава Г. И., Демешина А. И., ЖЭТФ, 19, 3 (1949).
6. Мотт Н., Гэрни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах.— ИЛ, 1950.
7. Hauffe K., Grunewald H., Trenckler-Gresse R., Z. Electrochem, 56, 937 (1952).
8. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов.— ГТТИ, 1951.
9. Бете Г., Квантовая механика простейших систем.— ОНТИ, 1935.
10. Кастеллан Дж., Зейтц Ф., Полупроводниковые материалы, стр. 14.— ИЛ, 1954.
11. Оделевский В. И., ЖТФ, 21, 667 (1951).
12. Breckenridge R. G., Hosler W. R., Phys. Rev., 91, 793 (1953).

Н. С. ФАСТОВ и Б. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Применение термодинамики к электрической поляризации обычно основывается на скрытом допущении о квазистатическом характере изменения индукции или напряженности электрического поля в среде, т. е. на предположении, что изменение этих величин происходит с бесконечно малой скоростью. Только при таком предположении можно считать, что в процессе поляризации тело находится в состоянии термодинамического равновесия. Если же изменение поля происходит с конечной скоростью (например, при периодическом изменении поля), то в поляризуемом теле возникают отклонения от термодинамического равновесия, обуславливающие появление одного или нескольких релаксационных процессов, определяемых соответствующими временами релаксации.

В этом случае для термодинамического описания поведения тела необходимо ввести новые, независимые параметры, характеризующие степень отклонения от термодинамического равновесия, и установить для них кинетические уравнения.

Известно, что для небольших отклонений от равновесного состояния остаются в силе основные соотношения термодинамики [1]. В интересующем нас случае сохраняет справедливость соотношение

$$E_i = 4\pi \frac{\partial F}{\partial D_i}, \quad (1)$$

где E_i и D_i — составляющие векторов напряженности электрического поля и электрической индукции, F — свободная энергия тела, отнесенная к единице объема.

Без ограничения общности рассуждений рассмотрим изотермический процесс электрической поляризации изотропного однородного диэлектрика. Если скорость изменения индукции \dot{D}_i отлична от нуля, то свободная энергия для изотермического процесса будет зависеть не только от D_i , но и от новой релаксационной переменной, в качестве которой мы выберем вектор ξ_i . Свободную энергию такого диэлектрика, отнесенную к единице объема, можно в первом приближении представить в виде квадратичного инварианта, образованного из векторов D_i и ξ_i :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} a_1 D_j^2 + a_2 D_j \xi_j + \frac{1}{2} a_3 \xi_j^2 \quad (2)$$

(суммирование по одинаковым индексам), где F_0 — свободная энергия диэлектрика в отсутствии поля, a_1, a_2, a_3 — материальные постоянные, $j = 1, 2, 3$.

Определим вектор ξ_i , обращающий свободную энергию в минимум при заданном значении электрической индукции. Из условия

$$(\partial F / \partial \xi_i)_{D_j} = 0 \quad (3)$$

получим

$$a_2 D_i + a_3 \xi_i = 0,$$

откуда

$$\bar{\xi}_i = -\frac{a_2}{a_3} D_i. \quad (4)$$

Рассмотрим зависимость ξ_i от времени.

Кинетическое уравнение для этой переменной можно представить в виде:

$$\dot{\xi}_i = -\frac{1}{\tau} (\xi_i - \bar{\xi}_i), \quad (5)$$

где τ — время релаксации процесса поляризации.

Сопоставление (5) с (2) приводит к другой форме кинетического уравнения (5):

$$\dot{\xi}_i = -b \frac{\partial F}{\partial \xi_i}, \quad (6)$$

где $b = \frac{1}{\tau a_3}$.

Интегрирование (5) и применение (4) дает

$$\xi_i(t) = -\frac{a_2}{a_3} D_i(t) + \frac{a_2}{a_3} \int_{-\infty}^t e^{\frac{t'-t}{\tau}} \dot{D}_i(t') dt'. \quad (7)$$

Применяя (1) к (2) и используя (7), получаем

$$E_i(t) = 4\pi \left\{ \left(a_1 - \frac{a_2}{a_3} \right) D_i(t) + \frac{a_2}{a_3} \int_{-\infty}^t e^{\frac{t'-t}{\tau}} \dot{D}_i(t') dt' \right\}. \quad (8)$$

Для периодической зависимости от времени

$$D_i = D_i^{(0)} \exp(i\omega t)$$

соотношение (8) переходит в следующее:

$$E_i(t) = 4\pi \left(a + \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} \cdot \frac{a_2^2}{a_3} \right) D_i(t) \quad (9)$$

или

$$E_i(t) = 4\pi \frac{a + i\omega\tau a_1}{1 + i\omega\tau} D_i(t), \quad (9')$$

где введено обозначение

$$a = a_1 - \frac{a_2^2}{a_3}.$$

Основываясь на экстремальных свойствах свободной энергии, можно показать, что a_1, a_2, a_3 существенно положительны.

Выражение (9') показывает, что напряженность электрического поля и электрическая индукция сдвинуты по фазе друг относительно друга.

Из (9') следует

$$D_i(t) = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1 + i\omega\tau}{a + i a_1 \omega \tau} E_i(t).$$

Таким образом, для комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ получаем

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{a + a_1(\omega\tau)^2}{a^2 + a_1^2(\omega\tau)^2} - \frac{i}{4\pi} \cdot \frac{\frac{a_2^2}{a_3} \omega\tau}{a^2 + a_1^2(\omega\tau)^2}. \quad (10)$$

Рассмотрим отдельно ее вещественную и мнимую части. Обозначим первую через ε :

$$\varepsilon = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{a + a_1(\omega\tau)^2}{a^2 + a_1^2(\omega\tau)^2} \quad (11)$$

и перейдем к предельным случаям:

$$1) \quad \omega = 0 \quad \varepsilon(0) = 1/4\pi a, \quad (12)$$

$$2) \quad \omega = \infty \quad \varepsilon(\infty) = 1/4\pi a_1. \quad (12')$$

Величина $\varepsilon(0)$ представляет «релаксировавшую» диэлектрическую проницаемость, характеризующую равновесное состояние диэлектрика.

Величина $\varepsilon(\infty)$ является «нерелаксировавшей» диэлектрической проницаемостью. Пользуясь соотношениями (12) и (12'), выражение (11) можно представить в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \frac{1 + \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}(\omega\tau)^2}{1 + \left[\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \omega\tau \right]^2}. \quad (13)$$

Последнюю формулу можно представить таким образом:

$$\varepsilon = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\varepsilon(0)/\varepsilon(\infty))^2(\omega\tau)^2}. \quad (14)$$

Диэлектрические потери определяются углом δ разности фаз между E_i и D_i , для которого

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{Im} \varepsilon(\omega)}{\operatorname{Re} \varepsilon(\omega)}$$

или

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta_\varepsilon \omega\tau}{1 + \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}(\omega\tau)^2},$$

где величину

$$\Delta_\varepsilon = \frac{\varepsilon(\infty) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}$$

можно, по аналогии с упругой релаксацией, назвать «дефектом диэлектрической проницаемости». Заметим, что $\Delta_\varepsilon < 0$.

Диэлектрические потери достигают максимума при частоте ω_0 , удовлетворяющей соотношению

$$\omega_0 = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}}. \quad (15)$$

Для максимального поглощения получается

$$(\operatorname{tg} \delta)_{\max} = \frac{\Delta_\varepsilon}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}} = \frac{\varepsilon(\infty) - \varepsilon(0)}{2 \sqrt{\varepsilon(0) \varepsilon(\infty)}}. \quad (16)$$

Развитую здесь теорию можно без труда распространить на анизотропную среду, а также на случай, когда в диэлектрике при поляризации возникает несколько релаксационных процессов.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧермет

Московский институт стали им. И. В. Сталина

Цитированная литература

1. Леонтович М. А., Введение в термодинамику.— ГТТИ, 1950.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ: Г. И. СКАНАВИ, Я. М. КСЕНДЗОВА, В. А. ТРИГУБЕНКО и В. Г. ПРОХВАТИЛОВА; Г. Г. СМОЛЕНСКОГО, В. А. ИСУПОВА, А. И. АГРАНОВСКОЙ и Е. Д. ШОЛОХОВОЙ; Я. М. КСЕНДЗОВА; Н. С. ФАСТОВА и Б. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙНА

Н. С. Н о в о с и л ь ц е в (по докладу Г. И. Сканави и др.).— В связи с сообщением Г. И. Сканави и его сотрудников о работах по созданию новых диэлектриков с высокой проницаемостью, но без сегнетоэлектрических свойств я хочу отметить, что представление о реальном кристалле с дефектами разного происхождения при трактовке структурно чувствительных диэлектрических свойств находит себе все большее и большее применение. В 1950—1951 гг. [1] нами были получены кристаллы титаната бария с одним размытым максимумом диэлектрической проницаемости. При исследовании этих кристаллов было установлено, что при соответствующей термической обработке [2] решетку таких кристаллов можно постепенно приближать к равновесному состоянию. При этом тоже постепенно развиваются нормальные сегнетоэлектрические свойства.

При изучении монокристаллов и керамики некоторых твердых растворов в 1952—1953 гг. сотрудниками нашей лаборатории, а также другими авторами (Смоленским, Вербицкой) обнаружено, что при внедрении в решетку титаната бария «чужих» ионов происходит деформация кривых температурного хода диэлектрической проницаемости. Максимум проницаемости в точке Кюри при этом делается тупым, точки фазовых переходов сближаются и, наконец, совсем сливаются. Это явление расценивалось Смоленским и нами как сужение температурного интервала существования тетрагональной фазы (ЖТФ, 26, 312 (1956)). Однако это заключение едва ли соответствует действительности. Еще в начале 1954 г. я обращаю внимание (доклад на семинаре в Институте кристаллографии АН СССР) на то, что характер температурного хода проницаемости некоторых растворов, например $\text{BaSnO}_3 - \text{BaTiO}_3$ и $\text{BaZrO}_3 - \text{BaTiO}_3$, при значительном содержании тантата или цирконата очень напоминает характер хода соответствующих кривых у кристаллов титаната бария с нарушением порядка в решетке в процессе их роста. Нарушение правильности и отступление от идеальной решетки — как за счет дислоцированных ионов, так и за счет внедрения в решетку чужих ионов в случае твердых растворов, — в смысле воздействия на такие структурно чувствительные свойства, как сегнетоэлектричество, должны приводить к одинаковым результатам — к слиянию всех фазовых переходов и появлению одного размытого максимума.

Какого же рода этот «объединенный переход»? Сопоставление ряда рентгеноструктурных данных, полученных в нашей лаборатории Фесенко, Слабченко, Мозговой и другими, дает основание считать, что в этом случае при переходе через максимум совсем не происходит фазового превращения, а сохраняется кубическая решетка. В самом деле, нарушения порядка должны приводить к некоторой аморфизации и повышению степени симметрии, к исчезновению способности к спонтанной поляризации, т. е. к кубической несегнетоэлектрической модификации.

Наблюдаемые максимумы диэлектрической проницаемости в этом случае должны трактоваться как релаксационные.

Попутно я хочу затронуть вопрос о том, какого, первого или второго, рода переход в точке Кюри у титаната бария. Из сказанного раньше легко заключить, что такой вопрос имеет смысл только для однодоменного кристалла. В реальном кристалле переход во всяком случае происходит не мгновенно и в разных точках кристалла при слегка различных температурах. Отсюда и температурный гистерезис. Это подтверждается изучением доменных превращений в неоднородных кристаллах.

К. Б. Т о л ы г о (по докладу Я. М. Ксендзова).— Здесь высказывались возражения против предложенной докладчиком модели, объясняющей увеличение диэлектрической постоянной TiO_2 при добавлении небольшого количества Nb_2O_5 .

Вопрос о поведении ионов другой валентности, вводимых в кристалл в небольшом количестве, часто встречается в физике полупроводников, и здесь он подробно разобран. Например, примесь Sb в германии входит в решетку, и атомы Sb замещают атомы Ge; при этом четыре из пяти валентных электронов Sb образуют ковалентные связи с четырьмя ближайшими атомами Ge. Пятый электрон Sb движется на значительном расстоянии от ядра и находится в состоянии, подобном состоянию электрона водорода. Такое состояние оказывается энергетически наиболее выгодным, радиус «орбиты» при этом оказывается в несколько раз больше постоянной решетки, поэтому средю между электроном и ядром Sb можно считать континуумом.

Совершенно аналогичные явления происходят и в случае ионных полупроводников, когда чужеродный ион другой валентности имеет сходные размеры с ионами решетки (например, ион Ca^{2+} в решетке NaCl). Однако в случае ионных кристаллов поле, действующее на внешний электрон примесного иона, не будет уже равно $\frac{1}{\epsilon r}$, так как

электрон вызывает инерционную поляризацию среды и на него действует поле поляризованного им самим диэлектрика. Образуется не водородоподобный атом, а так называемый F -центр. Подробная теория F -центров развита С. П. Пекаром. Она приводит к количественным соотношениям, отличным от тех, которые приводил докладчик

Так, для обратного радиуса состояния получается

$$\frac{1}{r} = \frac{m^* e^2}{3,2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} + \frac{2}{\epsilon} \right).$$

Для энергии диссоциации F -центра имеем

$$E = \frac{3}{56} \cdot \frac{m^* e^4}{\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} + \frac{2}{\epsilon} \right)^2;$$

здесь n — показатель преломления, m^* — эффективная масса электрона. Поляризуемость F -центра рассчитывалась Ю. Е. Перлиным. Она также выражается через ϵ , n^2 и m^* .

Соглашаясь с качественными соображениями, приведенными докладчиком, я хочу заметить, что их можно подвергнуть более тщательной количественной проверке, если воспользоваться формулами С. И. Пекара. При этом имеются две неизвестные величины: m^* и концентрация F -центров N_F . Круг экспериментальных данных более широк: здесь и величина проводимости, и наклон кривой зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$, и изменение ϵ и $\tan \delta$. Такая количественная проверка представляется весьма желательной. Однако с точки зрения общих теоретических соображений предложенная в докладе модель не должна вызывать критики.

Г. И. Сканиави (по докладу Н. С. Фастова и Б. Н. Финкельштейна). — Формулы для ϵ' и ϵ'' , полученные в докладе при помощи термодинамики неравновесных состояний, совпадают с известными формулами Дебая и аналогичными им.

Существенно, что эти формулы, выведенные в работе без привлечения модельных соображений, содержат постоянную времени поляризации, отличающуюся от времени релаксации коэффициентом $\epsilon_0/\epsilon_\infty$. В модельных теориях этот коэффициент зависит от вида внутреннего поля и может быть выражен следующим образом:

$$\frac{\epsilon_0 - 1 + 4\pi / \beta_1}{\epsilon_\infty - 1 + 4\pi / \beta_1},$$

где β_1 — коэффициент пропорциональности между релаксационной поляризацией внутренним полем, которое она создает.

Следует обсудить вопрос о том, чем вызвано указанное различие.

Цитированная литература

1. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Фесенко Е. Г., Докл. АН СССР, 78, 5 (1951).
2. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Докл. АН СССР, 85, 6 (1952).

А. Е. ГЛАУБЕРМАН

ТЕОРИЯ СИСТЕМ С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМ ЗАКОНОМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ

Строгая статистическая теория систем взаимодействующих частиц успешно развивается в последнее время на основе методов Н. Н. Боголюбова [1]. Теория Н. Н. Боголюбова легла в основу последовательного описания равновесных свойств систем с короткодействующим центральным законом сил взаимодействия, систем заряженных частиц, а также ряда кинетических проблем.

Настоящая работа посвящена изложению общей теории систем взаимодействующих частиц, для которых, кроме центрального взаимодействия, существенным является взаимодействие ориентационное, на основе применения метода Боголюбова к этим системам.

1. Общая теория систем с нецентральным законом взаимодействия при отсутствии кристаллического упорядочения

Рассмотрим газ или жидкость, взаимодействие между частицами которой характеризуется взаимным потенциалом, зависящим от расстояния между центрами тяжести двух рассматриваемых частиц, от ориентации линии центров в пространстве и от ориентаций «осей» этих частиц. Для простоты все частицы будем считать принадлежащими к одному сорту.

Введем функции распределения комплексов частиц:

$$F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s, \vartheta_1, \dots, \vartheta_s, \varphi_1, \dots, \varphi_s) = \\ = (4\pi V)^s \int D_N(\mathbf{q}_1, \dots, \varphi_N) d\mathbf{q}_{s+1} \dots d\Omega_N, \quad (1)$$

где D_N — конфигурационная функция Гиббса рассматриваемой системы, вектор \mathbf{q}_i определяет положение центра тяжести i -й молекулы в обычном пространстве, а углы ϑ_i, φ_i определяют ориентацию оси молекулы. Причем $d\mathbf{q}_i$ — элемент объема, в центре которого расположен центр тяжести i -молекулы, а $d\Omega_i$ — элементарный телесный угол.

С учетом формального предельного перехода

$$V \rightarrow \infty, \quad N \rightarrow \infty, \quad V/N = \text{const},$$

где V — объем системы, а N — полное число частиц, для функций распределения F_s получаются следующие системы интегро-дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \cdot \frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha} F_s + \frac{1}{4\pi\theta} \int \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha} L(1, s+1) F_{s+1} d\mathbf{q}_{s+1} d\Omega_{s+1} = 0, \\ (\alpha = 1, 2, 3), \quad (2) \\ \frac{\partial F_s}{\partial \vartheta_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \cdot \frac{\partial U_s}{\partial \vartheta_1^\alpha} F_s + \frac{1}{4\pi\theta} \int \frac{\partial}{\partial \vartheta_1^\alpha} L(1, s+1) \cdot F_{s+1} d\mathbf{q}_{s+1} d\Omega_{s+1} = 0, \\ (\alpha = 1, 2),$$

где

$$q_1^\alpha (\alpha = 1, 2, 3) = (x, y, z) \quad \vartheta_1^\alpha (\alpha = 1, 2) = (\vartheta_1, \varphi_1), \quad \theta = kT$$

и

$$U_s = \sum_{1 \leq i < j \leq s} L_{ij} + \sum_{1 \leq i \leq s} \varphi_i,$$

L_{ij} — взаимный потенциал, равный:

$$L_{ij} = L_{ij}(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|, \vartheta_i, \varphi_i, \vartheta_j, \varphi_j, \vartheta_{ij}, \varphi_{ij}), \quad (3)$$

а $\varphi(\vartheta_i, \varphi_i) = \varphi_i$ — потенциальная энергия i -й частицы во внешнем поле.

Уравнения (2) должны рассматриваться при соблюдении условий нормировки:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi V} \int F_1(\mathbf{q}, \vartheta, \varphi) d\mathbf{q} d\Omega = 1 \quad (4)$$

и при граничных условиях ослабления корреляции:

$$F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s, \vartheta_1, \dots, \vartheta_s, \varphi_1, \dots, \varphi_s) \rightarrow \prod_{1 \leq i \leq s} F_1(\mathbf{q}_i, \vartheta_i, \varphi_i), \quad (5)$$

когда все $|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| \rightarrow \infty$, $i, j \leq s$.

Будем рассматривать системы, плотность которых такова, что имеют смысл разложения искомых функций F_s в ряды по степеням плотности (вернее, по степеням безразмерного параметра r_0^3/v , где r_0 — «эффективный» радиус молекулы, связанный с короткодействующей частью L_{ij}).

$$F_s = F_s^0 + \frac{1}{v} F_s^1 + \frac{1}{v^2} F_s^2 + \dots \quad (6)$$

Разрешая уравнения для соответствующих приближений функции распределения F_s , получаем

$$F_s^0 = C_s^0 \exp(-U_s/\theta),$$

где

$$C_s^0 = (C_1^0)^s, \quad C_1^0 = \left(\frac{1}{4\pi} \int e^{-\frac{\varphi}{\theta}} d\Omega \right)^{-1}. \quad (7)$$

Далее, представляя F_s^1 в виде

$$F_s^1 = C_s^1 \exp(-U_s/\theta),$$

получаем

$$C_s^1 = \frac{1}{4\pi} \int (C_1^0)^s \prod_{1 \leq i \leq s} (1 + f_{i, s+1}) F_1^0(s+1) d\mathbf{q}_{sn} d\Omega_{s+1} + K_s', \quad (8)$$

$$K_s^1 = -\frac{(C_1^0)^s}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{1}{4\pi} \sum \int f_{i, s+1} F_1^0(i) d\Omega_i \right\} F_1^0(s+1) d\mathbf{q}_{s+1} d\Omega_{s+1}, \quad (9)$$

где $f_{ij} = \exp(-L_{ij}/\theta) - 1$ и для краткости вместо $F_1^0(\mathbf{q}_1, \vartheta_1, \varphi_1), \dots$ и т. д. записано $F_1^0(1), \dots$, соответственно. Без особого труда могут быть определены более высокие приближения; вычисления становятся, однако, более громоздкими.

В частном случае дипольного газа во внешнем однородном электрическом поле следует положить $\varphi = PE \cos \vartheta$ (где P — величина дипольного момента молекулы, а E — напряженность поля) и под L_{ij} понимать потенциал, описывающий взаимодействие двух молекул, обладающих

дипольными моментами. В качестве такого потенциала может быть выбрано выражение, (полученное Штокмайером):

$$L_{ij} = \chi_{ij} + \frac{\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{P}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{P}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}, \quad (10)$$

где χ_{ij} — центральный короткодействующий потенциал, или более простое (предложенное Кеезомом):

$$\left. \begin{aligned} L_{ij} &= \frac{\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{P}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{P}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}, & r > d, \\ L_{ij} &= \infty, & r < d. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

В последнем случае средняя потенциальная энергия получается равной

$$\bar{U}_N = -\theta N \beta L(\beta) + \frac{N n p^2}{3(4\pi^2)} \left(\frac{\beta}{\text{sh } \beta} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n(n+1)!} \left(\frac{p^2}{d^3 \theta} \right)^n \times \\ \times \left[\beta L(\beta) \lambda(n+1, \beta) - \frac{n+1}{2} \lambda'(n+1, \beta) - \frac{1}{2} \frac{d}{d\beta} \lambda(n+1, \beta) \right] + \dots, \quad (12)$$

если унарную и бинарную функции распределения взять в первом приближении, т. е. с точностью до членов, содержащих малый параметр (r_0^3/v) в первой степени. В (12) $L(\beta)$ — функция Ланжевена, $\beta = PE/\theta$ и

$$\lambda(n, \beta) = \int (\psi_{13})^n \exp \beta (\cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_3) d\Omega_1 d\Omega_3 d\Omega_{13},$$

где ψ_{ij} введено в связи с представлением L_{ij} в виде:

$$L_{ij} = \chi_{ij} + \Phi_{ij}(r) \cdot \psi_{ij}(\vartheta_i, \vartheta_j, \varphi_i, \varphi_j, \vartheta_{ij}, \varphi_{ij}).$$

На этой основе может быть развита последовательная и строгая теория дипольного газа. Не останавливаясь на количественном развитии теории, заметим, что предложенная нами общая теория легко охватывает системы, состоящие из осесимметричных молекул, обладающих постоянным квадрупольным моментом, или осесимметричных молекул, не имеющих момента и обладающих слабо выраженным ориентационным взаимодействием (эллипсоидальные молекулы и т. д.).

В последнем случае взаимный потенциал может быть задан в виде:

$$L_{ij} = \Phi_{ij}(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) [1 + \lambda \psi_{ij}(\vartheta_i, \vartheta_j, \varphi_i, \varphi_j, \vartheta_{ij}, \varphi_{ij})], \quad \lambda \ll 1 \quad (13)$$

и могут быть определены равновесные свойства системы. Так, вычисление второго вириального коэффициента приводит к результату:

$$B = B_c \left\{ 1 - \lambda \bar{\psi} \frac{d}{d\theta} \ln \beta_1 + \lambda^2 \bar{\psi}^2 \theta \frac{d}{d\theta} \ln \beta_1 + \frac{\lambda^2 \bar{\psi}^2 \theta^2}{2} \frac{d}{d\theta} \ln \beta_1 \frac{d}{d\theta} \left(\ln \frac{d\beta_1}{d\theta} \right) \right\}, \quad (14)$$

где B_c — второй вириальный коэффициент для случая чисто центральных сил Φ_{ij} , β_1 — первый неприводимый интеграл для случая чисто центрального взаимодействия, а $\bar{\psi} = (1/4\pi)^3 \int \psi_{ik} d\Omega_i d\Omega_k d\Omega_{ik}$.

Сравнение с опытом для газов C_2H_6 и CO_2 при $\bar{\psi} = 0$ показывает, что при соответствующем подборе значения $\lambda^2 \bar{\psi}^2 = \text{const}$ можно получить удовлетворительное приближение к данным опыта. Расчеты следует производить также при потенциале, в котором зависимость от угловых переменных содержится только при члене, описывающем короткодействующие силы притяжения в отличие от (13).

Теория дипольных кристаллов

Второй системой, рассматриваемой нами на основе метода Боголюбова, является дипольный кристалл, состоящий из молекул, несущих дипольные моменты \mathbf{P}_i ($i = 1, \dots, N$). Кристалл, в котором центры тяжести диполей неподвижно закреплены в узлах кристаллической решетки, будем рассматривать как систему частиц разных сортов. Сорт частицы определится вектором того узла решетки, в котором находится ее центр тяжести. Потенциал взаимодействия двух молекул возьмем в обычной форме взаимного потенциала для двух точечных диполей.

Так как

$$|\mathbf{r}_{a_i} - \mathbf{r}_{a_k}| = |\mathbf{r}_{a_i a_k}| = d e_{a_i a_k}^{1/2}, \quad (15)$$

где a_i указывает сорт частицы, d — постоянная решетки, а $e_{a_i a_k}$ — число, то сортовые характеристики во взаимном потенциале войдут через числа $e_{a_i a_k}$ и углы $\vartheta_{a_i a_k}$, $\varphi_{a_i a_k}$, определяющие ориентацию линии центров.

Введем функции распределения $F_{a_1, \dots, a_s}(\theta_1, \dots, \theta_s)$, $\theta_1 = (\vartheta_1, \varphi_1)$, нормированные так, что

$$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^s F_{a_1, \dots, a_s}(\theta_1, \dots, \theta_s) d\Omega_1 \dots d\Omega_s$$

определяет вероятность того, что направления дипольных моментов в фиксированной группе s -диполей соответствующих сортов a_1, \dots, a_s лежат внутри элементарных телесных углов $d\Omega_1, \dots, d\Omega_s$.

Рассматривая функционал, определенный на классе произвольных регулярных функций, заданных на поверхности единичной сферы $U_{a_1}(\theta_1), \dots, U_{a_N}(\theta_N)$ вида

$$L_N = \int D_N \prod_{1 \leq a_i \leq N} (1 + 4\pi U_{a_i}(\theta_i)) d\Omega_1 \dots d\Omega_N, \quad (16)$$

аналогичный функционалу, введенному Н. Н. Боголюбовым в теории систем частиц с центральным взаимодействием, можно построить уравнения в вариационных производных, от которых легко перейти к уравнениям для функций распределения.

Если ввести обозначения

$$\frac{1}{kT} \Phi_{a_i a_k} = \frac{P^2}{d^3 kT} \psi_{a_i a_k}(\theta_i, \theta_k, \theta_{ik}) = \gamma \psi_{a_i a_k},$$

где $\Phi_{a_i a_k}$ — потенциал взаимодействия двух диполей, то эти уравнения запишутся так:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{a_1, \dots, a_s}}{\partial \theta_1^\alpha} + \gamma \cdot \frac{\partial U_{a_1, \dots, a_s}^*}{\partial \theta_1^\alpha} F_{a_1, \dots, a_s} + \\ & + \frac{\gamma}{4\pi} \int \sum_{\substack{a_{s+1} \\ a_{s+1} \neq a_1, \dots, a_s}}^N \frac{\partial \psi_{a_s a_{s+1}}}{\partial \theta_1^\alpha} F_{a_1, \dots, a_{s+1}} d\Omega_{s+1} = 0, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$U_{a_1, \dots, a_s}^* = \sum_{a_1 \leq a_i < a_k \leq a_s} \psi_{a_i a_k}.$$

Предполагая $\gamma \ll 1$, предпримем разложения

$$F_{a_1, \dots, a_s} = F_{a_1, \dots, a_s}^0 + \gamma F_{a_1, \dots, a_s}^1 + \dots \quad (18)$$

и будем определять функции F_{a_1, \dots, a_s}^0 , F_{a_1, \dots, a_s}^1 и т. д.

При наличии внешнего поля \mathbf{E} к левой части (17) добавляется член

$$- \frac{1}{kT} F_{a_1, \dots, a_s} \frac{\partial}{\partial \theta_1^\alpha} \left(\sum_{a_1 \leq a_i \leq a_s} (\mathbf{P}_{a_i} \cdot \mathbf{E}) \right).$$

Системы уравнений, соответствующие разложению (18), решаются при условии нормировки следующего вида:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{4\pi} \right)^s \int F_{a_1, \dots, a_s}^0 d\Omega_1 \dots d\Omega_s &= 1, \\ \left(\frac{1}{4\pi} \right)^s \int F_{a_1, \dots, a_s}^k d\Omega_1 \dots d\Omega_s &= 0, \quad k > 0. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Для первых двух приближений функции распределения комплекса s -частич, при наличии внешнего однородного электрического поля, получаем:

$$\begin{aligned} F_{a_1, \dots, a_s}^0 &= \left(\frac{\beta}{\text{sh } \beta} \right)^s \exp \left\{ \sum_{a_1 \leq a_i \leq a_s} (\mathbf{P}_{a_i} \cdot \mathbf{E}) / kT \right\}, \quad \beta = PE/kT, \\ F_{a_1, \dots, a_s}^1 &= F_{a_1, \dots, a_s}^0 \left[\left(\frac{1}{4\pi} \right)^s \int F_{a_1, \dots, a_s}^0 U_{a_1, \dots, a_s}^* d\Omega_1, \dots, d\Omega_s + \right. \\ &+ \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{s+1} \sum_{\substack{1 \leq a_{s+1} \leq N \\ a_{s+1} \neq a_1, \dots, a_i}} \sum_{a_i} \int \psi_{a_i a_{s+1}} F_{a_1, \dots, a_{s+1}}^0 d\Omega_1, \dots, d\Omega_{s+1} - \\ &\left. - \frac{1}{4\pi} \sum_{a_{s+1}} \sum_{a_i} \int \psi_{a_i a_{s+1}} F_{a_{s+1}}^0 d\Omega_{s+1} - U_{a_1, \dots, a_s}^* \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Аналогичным образом могут быть вычислены более высокие приближения.

Средняя потенциальная энергия при помощи F_{a_1, \dots, a_s}^0 и F_{a_1, \dots, a_s}^1 вычисляется в следующем виде [2]:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{U}}{N} &= -kT \beta L(\beta) [1 + \gamma (L^2 + 2L/\beta - 1) \sigma_1] + \gamma \frac{kT}{2} L^2 \sigma_1 + \\ &+ \gamma^2 \left\{ \frac{kT}{2} [L^4 - (1 - 2L/\beta)^2] \sigma_2 - \frac{L^3}{\beta} \sigma_3 + L^2 (L^2 + 2L/\beta - 1) \sigma_4 - \right. \\ &\left. - (L^2/\beta^2) \sigma_5 - (L/\beta) (1 - 2L/\beta) \sigma_6 \right\}, \end{aligned} \quad (21)$$

где σ_i — структурные коэффициенты кристаллической решетки, тип которых можно проиллюстрировать на примере первого коэффициента σ_1 , равного:

$$\sigma_1 = \sum_{a_i}^N \gamma_{a_i} / N, \quad (22)$$

где

$$\gamma_{a_i} = \sum_{\substack{a_j \\ a_j \neq a_i}}^N \gamma_{a_i a_j}, \quad \gamma_{a_i a_j} = \frac{1 - 3 \cos^2 \vartheta_{a_i a_j}}{e_{a_i a_j}^{3/2}}.$$

Избегая громоздких выражений, запишем соответствующую часть свободной энергии с точностью до членов, содержащих малый параметр γ в первой степени:

$$F = -\theta N \ln \frac{\text{sh } \beta}{\beta} - \frac{P^2}{d^3} \sigma_1 \left\{ -\frac{1}{2} - \frac{\Gamma(\beta)}{\beta} - \frac{L(\beta)}{\beta} - \frac{L(\beta)}{\beta} \left(\frac{1}{2} + \beta L(\beta) \right) \right\}, \quad (23)$$

и поляризацию P :

$$P = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial F}{\partial E} = nPL(\beta) + \frac{np^3}{d^3kT} \sigma_1 \left\{ \lambda(\beta) - \frac{1}{2\beta} \cdot \frac{dL}{d\beta} - 2L \frac{dL}{d\beta} \right\}, \quad (24)$$

где трансцендентная функция $\lambda(\beta) = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{\Gamma(\beta)}{\beta} \right)$ равна

$$\lambda(\beta) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2^{2k+3}}{(2k+1)!} B_{k+1} \left\{ \frac{k}{2k+1} + \frac{1}{6} \frac{B_k}{B_{k+1}} + \right. \\ \left. + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2^{2m} B_m}{(2m)!} \cdot \frac{k+m}{2(k+m)+1} \beta^{2m} \right\} \beta^{2k-1},$$

причем B_k — числа Бернулли.

Вычисление структурных коэффициентов σ_i для разных структур дает возможность численных расчетов. При $\beta < 0,3$ применима линейная аппроксимация функции $L(\beta)$; тогда для поляризации P получаем в избранном приближении простую формулу:

$$P = \frac{np^2}{3kT} \left(1 - \frac{\gamma\sigma_1}{3} \right) E, \quad (25)$$

где E — внешнее поле. Полагая $E = (\varepsilon + 2/3) E_{\text{ср}}$, где $E_{\text{ср}}$ — среднее макроскопическое поле в диэлектрике, получаем для диэлектрической проницаемости, связанной только с ориентационным эффектом:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{np^2}{3kT} \left(1 - \frac{\gamma\sigma_1}{3} \right) + \dots \quad (26)$$

Заметим, что ограничение выписанным первым приближением имеет смысл только для кристаллов, структура которых обеспечивает отличие первого структурного коэффициента σ_1 от нуля. Так, например, для кубических кристаллов необходимы расчеты во втором приближении.

Изложенная общая теория является результатом строгих методов Н. Н. Боголюбова и в связи с этим обладает определенными преимуществами перед теорией Кирквуда [3] и более поздними результатами Попла [4].

Рассматриваемый нами метод в принципе позволяет учесть взаимодействия любого характера.

Теория содержит возможность последовательного распространения на дипольные жидкости. Для этого под коэффициентами σ_i следует понимать соответствующим образом усредненные структурные коэффициенты. Не развивая этой идеи далее, заметим в заключение, что полученное строгое решение задачи пригодно только в области температур, достаточно далеких от температуры ориентационного плавления, в связи с условием малости параметра $\gamma = p^2/d^3kT$. На этом пути, следовательно, не могут получить решения вопросы, связанные с ориентационным плавлением.

Для рассмотренной модели дипольного кристалла, как показывает расчет, суперпозиционная аппроксимация вносит гораздо меньшее искажение, чем в проблеме жидкого состояния. И это обстоятельство может быть использовано при построении приближенной теории в области температур, при которых отсутствует малый параметр.

Львовский гос. университет
им. Ивана Франко

Цитированная литература

1. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике. — ГИИ, 1946.
2. Глауберман А. Е., ДАН СССР, **108**, 49 (1956).
3. Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., **7**, 911 (1939); **8**, 205 (1940).
4. Pople J. A., Phil. Mag., **44**, 1276 (1953).

А. Е. ГЛАУБЕРМАН и И. М. СПИТКОВСКИЙ

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ИОННОГО СМЕЩЕНИЯ В СЛОЖНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ *

Для построения молекулярной теории диэлектрических свойств ионных кристаллов, в частности кристаллов титаната бария, необходимо знать выражения для поляризуемостей ионного смещения ионов разных сортов, а также наличие численных оценок этих величин [1, 2].

В случае симметричных бинарных систем типа кристалла NaCl расчет прост. Однако для сложных кристаллов этот расчет бывает затруднителен. В настоящем кратком сообщении излагается простая общая схема вычислений поляризуемостей ионного смещения для кристаллов произвольной структуры с любым числом сортов ионов.

Будем рассматривать ионный кристалл, состоящий из ионов нескольких сортов, при наличии внешнего постоянного электрического поля. Ион каждого сорта смещается относительно своего положения равновесия (в отсутствие поля) в узле решетки. Будем смещенный ион и оставленную им «дырку» рассматривать как «диполь», совокупность которых определяет поляризацию ионного смещения.

Рассмотрим элементарную ячейку, состоящую из l ионов, и обозначим через U_k энергию k -го иона при смещенном положении ионов. U_k является функцией смещений ионов. Предположим, что система координат выбрана так, что ось ox совпадает с главной кристаллографической осью кристалла, а поле направлено вдоль той же оси. Смещения ионов будем предполагать происходящими вдоль поля или против него.

U_k состоит из части, описывающей кулоновское взаимодействие иона данного сорта с окружением, и энергии короткодействующих сил. Первая часть вычисляется по Эвальду [3], а при вычислении второй части учитываются соседи в пределах элементарной ячейки.

Предполагая смещения малыми, разложим U_k в ряд по степеням этих смещений, сохраняя лишь члены второго порядка малости:

$$U_k = (U_k)_0 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U_k}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left(\frac{\partial^2 U_k}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j,$$

где n — число ионов в ячейке, а индекс нуль указывает на значение данной величины в несмещенном положении равновесия. Так как в несмещенном положении равновесия $(\partial U_k / \partial \xi_i)_0 = 0$, то

$$U_k = (U_k)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left(\frac{\partial^2 U_k}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j. \quad (1)$$

* В доложенной на Конференции работе авторы ошибочно вводили в левые части уравнений для равновесных смещений ионов эффективное поле, а не внешнее. На эту неточность указал К. Б. Толпыго, и его замечание было учтено авторами при подготовке доклада к печати (Прим. ред).

Под действием внешнего поля \mathcal{G} заряды e_k смещаются на ξ_k . Полная потенциальная энергия системы зарядов, относящихся к элементарной ячейке, равна

$$\sum_{l=1}^n \left[\frac{1}{2} U_l - e_l \mathcal{G} (r_{lx}^0 + \xi_l) \right].$$

Условия равновесия решетки при наличии внешнего поля запишутся так:

$$\frac{\partial}{\partial \xi_k} \sum_{l=1}^n \left[\frac{1}{2} U_l - e_l \mathcal{G} (r_{lx}^0 + \xi_l) \right] = 0, \quad (2)$$

откуда, принимая обозначения $(\partial^2 U_l / \partial \xi_i \partial \xi_j)_0 = U_{ij}^l$, получим систему уравнений:

$$e_k \mathcal{G} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^n \frac{\partial}{\partial \xi_k} \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij}^l \xi_i \xi_j. \quad (3)$$

Разрешая эту систему $\xi_k = \Phi_k(\mathcal{G}, e_1, \dots, e_n, U_{11}^1, \dots, U_{nn}^n)$, получаем формулы для поляризуемости в следующем виде:

$$\alpha_k = \frac{e_k \mathcal{G}}{E_k D} \sum_{l=1}^n e_l A_l^k, \quad (4)$$

где D — детерминант системы (3), а A_l^k — соответствующие миноры детерминанта D_k (т. е. $\xi_k = D_k/D$), \mathcal{G} — внешнее поле, а E_k — эффективное поле, действующее на ион сорта k .

Полученные выражения для α_k могут быть использованы при решении систем уравнений для эффективных полей, записанных впервые Г. И. Сканами [1], а также для систем уравнений, фигурирующих в теории титаната бария, развитой Глауберманом и Лубченко [2].

Рассмотрим теперь несколько иную схему расчета. Запишем условие равновесия решетки при наличии внешнего поля, оперируя только эффективными полями, действующими на ионы разных сортов:

$$e_i E_i = \sum_l \left(\frac{\partial U^{*l}}{\partial \xi_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi_i} \sum_l \sum_{i,j} U_{ij}^{*l} \xi_i \xi_j, \quad (5)$$

где U^{*l} отличается от U^l тем, что не содержит кулоновской энергии взаимодействия l -го иона с окружением. Последнее обстоятельство связано с тем, что эффективное поле E_i , стоящее в левой части (5), содержит, кроме внешнего поля, эффект кулоновского взаимодействия иона данного сорта с окружением.

Отсюда вытекает формула для поляризуемостей α_k вида

$$\alpha_k = \frac{e_k}{E_k D^*} \sum_{l=1}^n e_l E_l A_l^{*k} + \frac{e_k B_k^*}{E_k D^*}, \quad (6)$$

где D^* — детерминант системы (5), а детерминант с замещенным столбцом разбит на части, — содержащую эффективные поля и не содержащую их.

В уравнении для эффективных полей типа рассмотренных в [1, 2] поляризуемости $\tilde{\alpha}_k$ входят умноженными на соответствующие эффективные поля; следовательно, второй член правой части (6) в уравнениях дает член, легко поддающийся численной оценке.

Первый член

$$\alpha'_k = \frac{e_k}{E_k D^*} \sum_{l=1}^n e_l E_l A_l^{*k} \quad (7)$$

может быть численно оценен только при замене в нем всех эффективных полей некоторым средним эффективным полем.

Формулы (4) и (6) могут быть полезными в количественной молекулярной теории диэлектрических свойств ионных кристаллов.

Львовский гос. университет
им. Ивана Франко

Цитированная литература

1. Сканапи Г. И., ЖЭТФ, 17, 399 (1947).
2. Глауберман А. Е., Лубченко А. Ф., ЖЭТФ, 23, 188, 1952.
3. Ewald P. P., Ann. Phys., 4, 253 (1921).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ: А. Е. ГЛАУБЕРМАНА;
А. Е. ГЛАУБЕРМАНА и И. М. СПИТКОВСКОГО

К. Б. Толпыго (по докладу А. Е. Глаубермана).— Здесь поднимался вопрос о том, правильно ли записана энергия диполей во внешнем поле, не следует ли внешнее поле заменить эффективным полем.

Так как эффективное поле включает и часть взаимодействия молекул, в то время как это взаимодействие явно учитывается в развиваемой теории, ясно, что его нельзя учитывать дважды, и докладчик правильно записывает энергию частиц во внешнем поле.

Однако такой подход не позволяет продвинуться в направлении учета взаимодействия достаточно далеко. В методе Боголюбова в нулевом приближении корреляция в ориентации различных молекул не учитывается. Эта корреляция проявляется только в последующих приближениях. В результате выражение для диэлектрической проницаемости получается в виде разложения по степеням поляризуемости $\alpha = \frac{np^2}{3kT}$. Таким образом, требуется, чтобы $\alpha \ll 1$.

С другой стороны, применяя метод эффективного поля в его простейшей лоренцовой форме $E_{\text{эфф}} = E + \frac{4\pi}{3} P$, мы имеем:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha}.$$

Эта формула, пригодная даже, если $\frac{4\pi}{3}\alpha$ близко к единице, не может быть представлена в виде разложения по степеням α с небольшим числом членов. Это ограничивает применимость метода Боголюбова к наиболее интересным объектам с большим ϵ .

Мне кажется, наиболее целесообразно было бы комбинировать метод Боголюбова с введением эффективного поля. При этом дальнотействующие силы между молекулами можно было бы в среднем учесть при помощи эффективного поля, а отклонение их от усреднения сил, а также короткодействующие силы включить во взаимную потенциальную энергию. При этом только по отношению к этой части взаимодействия и следовало бы применять разложение, требуемое методом Боголюбова. Такой подход позволил бы продвинуться в сторону веществ с большими значениями ϵ .

Г. И. Сканапи (по докладу А. Е. Глаубермана).— Использование метода Боголюбова было бы очень интересно, если бы оно могло привести к каким-либо новым конкретным результатам. Однако непонятно, в чем преимущество развиваемой теории в применении к полярным жидкостям по сравнению с теорией Кирквуда, поскольку для получения численных результатов в конечном счете придется, по-видимому, пользоваться модельными соображениями.

В. Н. ЛОЗОВСКИЙ

ТЕПЛОВАЯ ИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И МЕДЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

1. В любом реальном кристалле имеются искажения структуры. Они могут быть различного происхождения, характера и масштаба, однако все они приводят к некоторой энергетической нетождественности отдельных частей твердого тела [1]. По этой причине потенциальный рельеф для ионов проводимости несколько различается в разных областях твердого диэлектрика. Двигающиеся к электродам ионы проводимости (или вакантные узлы) задерживаются околостепеней с более высокими потенциальными барьерами дольше, чем в других местах диэлектрика. Следствием этого является местная концентрация ионов, возникновение обратного поля и спадание тока. Идея о наличии в диэлектриках тех или иных факторов, задерживающих движущиеся ионы, неоднократно использовалась для истолкования соответствующего экспериментального материала.

Математическая интерпретация указанного механизма абсорбционных процессов может быть дана в терминах теории тепловой ионной поляризации [2]. Реализация такой возможности впервые была предпринята А. М. Вендеровичем [3], который рассмотрел модель диэлектрика, содержащую цилиндрические, ориентированные параллельно полю «дефекты», имеющие вдоль оси по три потенциальные ямы. В данной работе рассмотрена модель диэлектрика, содержащего «дефекты» с произвольным числом потенциальных ям.

2. Предположим, что «дефектные» места, например области с пониженными потенциальными барьерами для ионов проводимости, имеют форму кубов с ребрами, ориентированными вдоль поля, и содержат m^3 тождественных потенциальных ям. Предположим также, что: а) на слабо связанные ионы действует среднее макроскопическое поле \bar{E} , не меняющееся с временем; б) «дефектные» места окружены высокими потенциальными барьерами, затрудняющими диффузию ионов за пределы «дефектов»; в) число слабо связанных ионов (n_i) в каждом слое потенциальных ям мало по сравнению с числом ям (m^2); г) элементарным допустимым актом перемещения иона внутри «дефекта» является перескок иона через один потенциальный барьер.

При выполнении этих условий процесс перераспределения ионов в «дефектах» диэлектрика под действием внезапно приложенного поля описывается системой линейных однородных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -n_1\delta\beta + n_2\frac{\delta}{\beta}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_1\delta\beta - n_2\frac{\delta}{\beta} - n_2\delta\beta + n_3\frac{\delta}{\beta}, \\ &\dots \\ \frac{dn_i}{dt} &= n_{i-1}\delta\beta - n_i\frac{\delta}{\beta} - n_i\delta\beta + n_{i+1}\frac{\delta}{\beta}, \\ &\dots \\ \frac{dn_{m-1}}{dt} &= n_{m-2}\delta\beta - n_{m-1}\frac{\delta}{\beta} - n_{m-1}\delta\beta + n_m\frac{\delta}{\beta}, \\ \frac{dn_m}{dt} &= n_{m-1}\delta\beta - n_m\delta\beta, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где t — время, n_i — число ионов в перпендикулярном полю \vec{E} слое потенциальных ям каждого «дефекта».

В уравнениях (1) приняты следующие обозначения:

$$\delta = \frac{\nu}{3} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad \beta = \exp\left(\frac{\Delta U}{kT}\right),$$

где ν — частота колебаний слабо связанных ионов, U — высота потенциальных барьеров, разделяющих соседние устойчивые положения ионов; $\Delta U = \frac{aqE}{2}$ — энергия, которую приобретает ион при перемещении в поле E на пути $a/2$; a — расстояние между двумя потенциальными ямами, q — заряд иона.

Можно показать, что: а) все корни характеристического уравнения системы (1) действительны и различны, б) один корень (λ_1) равен нулю при любых значениях m , в) остальные корни отрицательны, г) при $m \rightarrow \infty$ наибольший из отрицательных корней $\lambda_2 \rightarrow 0$, наименьший $\lambda_m \rightarrow -4\delta$. Сказанное иллюстрируется рис. 1, где сплошной кривой дана зави-

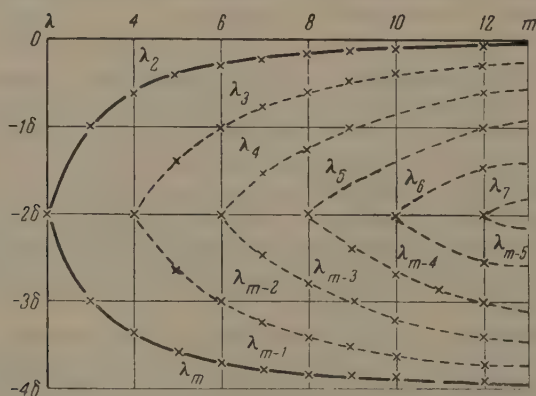


Рис. 1. Корни λ характеристического уравнения перераспределения ионов в «дефектах» диэлектрика

симость наибольшего (λ_2) и наименьшего (λ_m) корней от m , пунктиром даны зависимости для остальных корней. Таким образом общие решения исходной системы дифференциальных уравнений (1) имеют вид:

$$n_i = A_{i1} + \sum_{k=2}^m A_{ik} \exp(\lambda_k t), \quad (i = 1, 2, 3, \dots, m). \quad (2)$$

Процесс перераспределения зарядов в «дефектах» диэлектрика, описываемый решениями (2), макроскопически проявится в виде абсорбционного тока, э. д. с. «высоковольтной» поляризации и релаксационных потерь.

3. Можно показать, что выражение для э. д. с. высоковольтной поляризации имеет вид:

$$P = 2\pi a q N d_{mn} \frac{[(m-1)\beta^{2(m-1)} - (m+1)\beta^{2m} + (m+1)\beta^2 - (m-1)]}{[1 + \beta^2 + \dots + \beta^{2(m-1)}](1 - \beta^2)^2}, \quad (3)$$

где N — число дефектов в единице объема диэлектрика, d — толщина образца.

При $m = 3$ это выражение с точностью до постоянного множителя совпадает с выражением, полученным (без учета диффузии) А. М. Вендеровичем [3]. Ограничиваясь в разложении β по степеням $\gamma = \frac{aqE}{2kT}$ членами

второго порядка малости, получим

$$P = \frac{\pi a^2 q^2 N n_0 m (m^2 - 1) d}{3kT} \cdot E \frac{1}{1 + \gamma + \frac{1}{3} (m - 1) (2m - 1) \gamma^2}. \quad (4)$$

Согласно (4), э. д. с. высоковольтной поляризации растет с увеличением числа N и размеров m «дефектов», а также с увеличением концентрации слабо связанных ионов в диэлектрике ($n = N m n_0$). Зависимость P от напряженности поля, которую дает (4), также качественно согласуется с экспериментом. Полагая, что нелинейность в зависимости P от E становится заметной при таком значении $E = E_{кр}$, когда множитель в формуле (4) станет отличным от единицы на 10 %, находим

$$E_{кр} = \frac{0,45kT}{(2m - 1)aq}. \quad (5)$$

Эта формула приводит к согласующемуся с экспериментальными данными для NaCl [4] результату при $m = 6$. Возможно, что несовпадение подсчетов Вендеровича [3] с экспериментом объясняется неверностью его предположения, что $m = 3$.

При постоянной концентрации слабо связанных ионов выражение (3) приводит к экспериментально подтверждающейся зависимости э. д. с. высоковольтной поляризации от температуры.

Для получения правильной температурной зависимости в случае, когда n возрастает с ростом температуры, необходимо учесть диффузию ионов за пределы дефекта [3].

Физический смысл температурной и градиентной зависимости э. д. с. высоковольтной поляризации для данной модели диэлектрика заключается в следующем. С увеличением напряженности поля усиливается асимметрия в распределении зарядов внутри «дефектов» и, следовательно, возрастает P . Однако в сильных полях, когда большая часть ионов уже снесена полем к соответствующей границе «дефекта», дальнейший рост э. д. с. высоковольтной поляризации замедляется — наступает насыщение. Одновременно с ростом концентрации слабо связанных ионов у границы «дефекта» усиливается их диффузия за пределы «дефекта», чему способствует большая напряженность поля. Поэтому в очень сильных полях P начинает уменьшаться с ростом E . Повышение температуры расстраивает асимметрию распределения ионов в дефекте и усиливает их диффузию за пределы дефекта, что ведет к уменьшению P .

4. Выражение для тока абсорбции может быть представлено в виде:

$$j = \frac{aqN\delta}{\beta} \sum_{k=2}^m [1 + (-1)^k \beta^m] A_{1k} \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right), \quad (6)$$

где

$$\tau_k = -\frac{1}{\lambda_k}.$$

Выражение (6) показывает, что уже для такой идеализированной модели диэлектрика, в которой все «дефекты» имеют строго определенное число тождественных потенциальных ям, абсорбционный ток не подчиняется простой экспоненциальной зависимости. Простая экспоненциальная зависимость имеет место только для случая, когда $m = 2$. Подставляя в (6) значение для A_{12} , найденное непосредственным решением системы (1) для случая $m = 2$, и ограничиваясь в разложении β по степеням $\frac{aqE}{2kT}$ малыми второго порядка, получим

$$j_m = \frac{a^2 q^2 n v}{6kT} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) E \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (7)$$

где $n = Nmp_0$ — число слабо связанных ионов в единице объема диэлектрика.

Выражение (7) совпадает с выражением для тока абсорбции, полученным Г. И. Сканами [2].

На рис. 2 представлена зависимость тока абсорбции от времени для случаев, когда $m = 2, 3, 4, 5$. При построении этих кривых предполагалось, что $E = 10^4 \text{ В см}^{-1}$, $n = 10^{18}$, $a = 10^{-7} \text{ см}$, $\nu = 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, $T = 300^\circ \text{ К}$ и $U = 10^{-12} \text{ эрг}$.

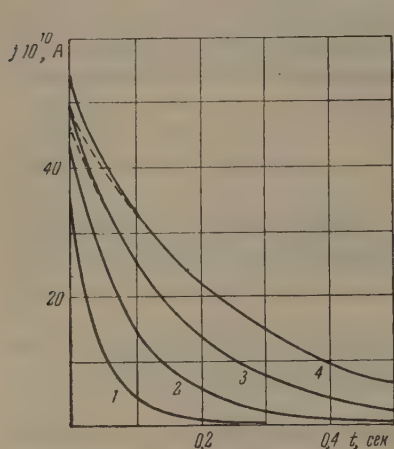


Рис. 2

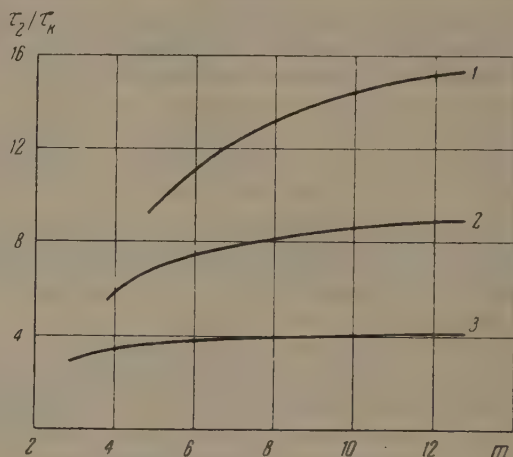


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость тока абсорбции j_m от времени и числа потенциальных ям m : 1 — $m = 2$, 2 — $m = 3$, 3 — $m = 4$, 4 — $m = 5$. Пунктир — ход экспоненты

Рис. 3. Зависимость τ_2/τ_k от числа потенциальных ям m :

$$1 - \frac{\tau_2}{\tau_5}, \quad 2 - \frac{\tau_2}{\tau_4}, \quad 3 - \frac{\tau_2}{\tau_3}$$

Как видно из рис. 2, при малых значениях m форма кривых тока спада близка к экспоненте (пунктир). Это объясняется тем, что коэффициент при экспоненциальном слагаемом с наибольшей постоянной времени τ_2 велик по сравнению с другими коэффициентами.

С увеличением m роль остальных экспонент возрастает, и кривая тока абсорбции все сильнее отклоняется от экспоненты. Это отклонение приближает теоретическую кривую к экспериментальной, для которой характерно более резкое, чем для экспоненты, спадание в начальный момент времени.

5. Из рис. 3 видно, что отношение τ_2/τ_k ($k = 3, 4, \dots, m$) с ростом m увеличивается. Поэтому экспоненциальное слагаемое с наибольшей постоянной времени τ_2 будет определять вид «хвоста» кривой тока абсорбции и при больших значениях m . Таким образом, τ_2 играет особую роль в дискретном спектре времен релаксации τ . Можно показать, что

$$\tau_2 = \frac{0,3 \exp \frac{U}{kT}}{\nu} (m^2 + 1). \quad (8)$$

6. Из формулы (8) следует, что значительная продолжительность спада тока абсорбции может объясняться не только большой величиной энергии активации U , но и значительными размерами областей локализации слабо связанных ионов.

Число потенциальных ям m в «дефекте» не зависит от температуры. Поэтому формула, предложенная Г. И. Сканами [2], для определения энергии активации релаксирующих ионов по температурному смещению

частотного пика потерь остается в силе и для описанной модели (при не очень большом значении m).

Выражение (6) может быть использовано также для анализа температурной и градиентной зависимости тока абсорбции. С ростом температуры величина тока абсорбции, соответствующая определенному моменту времени, уменьшается за счет резкого уменьшения времени релаксации (кривая тока абсорбции «уходит» в область малых времен), а также за счет усиливающейся диффузии слабо связанных ионов за пределы «дефектов». С ростом напряженности поля ток абсорбции в слабых полях растет, а в сильных, переходя через максимум, падает. Значение напряженности поля, соответствующее максимуму тока абсорбции, равно $E_m \approx 10^5 \div 10^6 \text{ В см}^{-1}$. Однако экспериментально уменьшение тока абсорбции с увеличением напряженности поля обнаруживается уже в более слабых полях [5]. Это объясняется, вероятно, тем, что в сильных полях возрастает диффузия ионов за пределы «дефектов», что также ведет к уменьшению тока абсорбции.

7. В заключение следует отметить, что, несмотря на схематичность принятой модели и на ряд упрощающих задачу предположений, имеет место качественное согласие выводов теории с экспериментом.

Количественные результаты там, где их удастся получить, также приемлемы. Следовательно, процесс, подобный тепловой ионной поляризации, играет существенную роль в абсорбционных явлениях в твердых диэлектриках с ионной проводимостью. Это вполне естественно, так как внутренние дефекты имеют место во всяком реальном диэлектрике.

Цитированная литература

1. Архаров В. И., ЖТФ, 24, вып. 3 (1954).
2. Сканави Г. И., Физика диэлектриков.— ГИТТЛ, М.— Л, 1949.
3. Вендерович А. М., ЖТФ, 23, 297 (1953).
4. Горелик Б. М. и Дмитриев В. Г., ЖТФ, 18, 329 (1948).
5. Преснов В. А., ЖТФ, 22, 956 (1952).

А. А. БОРГАРДТ

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИПОЛЬНЫХ ГАЗОВ, РАСТВОРОВ И ЖИДКОСТЕЙ С УЧЕТОМ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ

Основная идея, развитие которой позволило создать первую теорию поляризации жидкостей, выдерживающую сравнение с опытом, — это идея П. Дебая о внутреннем поле в жидкости [1, 2].

Попытка подобного рода была предпринята в работах автора и Б. Н. Финкельштейна [3—5].

Если учесть, что сами молекулы создают статистическое внутреннее поле с напряженностью F , подчиняющееся распределению $W(F)$, то поляризация P с учетом внутреннего поля равна

$$P(\alpha, \beta) = n \int_0^\pi d\vartheta w(\vartheta) \int_0^\infty df \mu_\beta(\vartheta, \alpha f') W(f), \quad (1)$$

где

$$\beta = \frac{\mu E^{(ef)}}{kT}, \quad \alpha = \frac{\mu \langle F \rangle}{kT}, \quad f = \frac{F}{\langle F \rangle}, \quad f' = f(1 + (\beta/\alpha f)^2 + 2(\beta/\alpha f)^2 \cos \vartheta)^{1/2},$$

а ϑ — угол между $E^{(ef)}$ и F .

Предположение о том, что любой из диполей совершает вращательную диффузию вокруг направления $F' = E^{(ef)} + F$, приводит к выражению для $\mu_\beta(\alpha f')$:

$$\mu_\beta(\alpha f') = \mu L(\alpha f') \cos \vartheta', \quad (2)$$

где ϑ' — угол между $E^{(ef)}$ и F' .

Используя малость $\beta/\alpha \ll 1$, получим в линейном приближении

$$P(\alpha, \beta) = (n\mu\beta/3) (1 + \langle \cos \vartheta \rangle_\vartheta) \int_0^\infty df L(\alpha f) W(f) - \\ - 3 \langle \cos^2 \vartheta \rangle_\vartheta \int_0^\infty df L^2(\alpha f) W(f)). \quad (3)$$

Допущение, что

$$\langle \cos \vartheta \rangle_\vartheta = 0, \quad \langle \cos^2 \vartheta \rangle_\vartheta = 1/3, \quad (4)$$

приводит к теории Дебая с учетом статистического характера внутреннего поля [3]. Некорректность пренебрежения $\langle \cos \vartheta \rangle_\vartheta$ была отмечена А. И. Ансельмом [6]. Вычисление $\langle \cos \vartheta \rangle_\vartheta$, основанное на предположении, что основное внутреннее поле создается ближайшим соседом рассматриваемой молекулы, устраняет эту ошибку [4].

Наиболее существенным для всей теории является вопрос о виде распределения $W(F)$ или $W(f)$. В качестве первого приближения можно сформулировать эту проблему как задачу Маркова об отыскании вероятности $W(F)(dF)$ того, что значение равнодействующей N случайных

векторов F_i (напряженности поля, созданные отдельными молекулами) будет лежать между $F - dF$ и $F + dF$. В этом случае [7]

$$W_N(F) = (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\vec{\xi}, F) K_N(\vec{\xi}) (d\vec{\xi}), \quad (5)$$

где ядро преобразования $K_N(\vec{\xi})$ равно

$$K_N(\vec{\xi}) = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \exp(-i\vec{\xi}, \vec{\varphi}(x)) (dx) \right)^N, \quad (6)$$

причем

$$\vec{\varphi}(x) = -\nabla(\vec{\mu}, x/x^3), \quad (7)$$

или, когда число молекул N неограниченно возрастает,

$$K_N(\vec{\xi}) \rightarrow \exp(-nC(\vec{\xi})), \quad (8)$$

где

$$C(\vec{\xi}) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) (1 - \exp(i\vec{\xi}, \vec{\varphi}(x))) (dx). \quad (9)$$

Для абсолютных значений F , отнесенных к средней напряженности внутреннего поля $\langle F \rangle$, получаем известное распределение Хольтсмарка [8]:

$$W_2(f) = (1/2\pi^2 \langle F \rangle^3 f^3) \int_0^\infty x \sin x \exp(-x/f) dx, \quad (10)$$

или

$$W_2(f) = (4/\pi) f^2 / (1 + f^2)^2, \quad (11)$$

причем

$$f = F / \langle F \rangle, \quad \langle F \rangle = 4,54 \text{ н.д.} \quad (12)$$

Распределение это получено в предположении о полном отсутствии корреляции направлений между соседними молекулами. Это является его наиболее существенным недостатком (см. ниже). Учет конечного объема молекулярных диполей весьма сложен, но дает простую поправку к (11). Эта поправка равна [9]

$$W_2(f, v_0) = W_2(f) (1 + 4v_0(3 - f^2)/(1 + f^2)). \quad (13)$$

Нужно сказать, впрочем, что значение диэлектрической проницаемости полярных жидкостей весьма слабо зависит от молекулярных констант, кроме n_d . Это обусловлено скорее просто близостью значений v_0 у различных веществ (у всех жидкостей $v_0 \approx 0,435$).

Влияние внешнего поля на распределение внутреннего поля вообще не важно, по крайней мере в рассматриваемом приближении ориентационной поляризации, линейной относительно β . Исследование этого вопроса [10], проведенное для случая переменных полей (нас будет здесь интересовать предельный случай $\omega \rightarrow 0$), показывает, что

$$W_2(\beta, f) \approx W_2(f) [1 - (10/9 \sqrt{15}) \beta f / (1 + f^2) (1 + \omega^2 / \omega_0^2)]. \quad (14)$$

где ω_0 — дебаевская частота.

Использование в теории этого распределения дает в $P(\alpha, \beta)$ поправки, квадратичные в β . При больших частотах переменных полей, когда $\omega \rightarrow \infty$, поправка вообще исчезает.

Более существенным представляется учет упругой поляризации молекул внутренним полем. Последнее, согласно приближенным оценкам Я. И. Френкеля [11] и тем результатам, к которым приводит распределение Хольтсмарка ($\langle F \rangle = 4,54 \text{ н.д.}$), может достигать напряженности 10^8 В см^{-1} . Благодаря наличию упругой поляризации дипольный момент молекулы в жидкости всегда больше того значения, которое получается из анализа поляризации паров или методом полярных растворов из поляризации при бесконечном разведении. Выражение

$$\langle \cos \vartheta \rangle = L(\alpha f) \quad (15)$$

не является, следовательно, точным и должно быть заменено новым. Энергия упруго поляризованной молекулы во внутреннем поле равна

$$U = -kT (\alpha f \cos \vartheta + (\gamma \langle E \rangle / \mu) \alpha f^2 \cos^2 \vartheta), \quad (16)$$

где γ — упругая поляризованность молекулы.

Распределение по углам ϑ получается теперь в виде

$$dw(\alpha, \gamma, f, \vartheta) = N^{-1} \exp(\alpha f \cos \vartheta + (\gamma \langle F \rangle / \mu) \alpha f^2 \cos^2 \vartheta) \cdot \sin \vartheta d\vartheta, \quad (17)$$

где

$$N = \int_{-1}^{+1} \exp(\alpha f \cos \vartheta + (\gamma \langle F \rangle / \mu) \alpha f^2 \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta. \quad (18)$$

Вычисление облегчается малостью параметра γ ; ввиду чего

$$\begin{aligned} \exp(\alpha f \cos \vartheta + (\gamma \langle F \rangle / \mu) \alpha f^2 \cos^2 \vartheta) &\approx \\ &\approx (1 + (\gamma \langle F \rangle / \mu) \alpha f^2 \cos^2 \vartheta) \exp(\alpha f \cos \vartheta). \end{aligned} \quad (19)$$

Расчет $\langle \cos \vartheta \rangle$ в этом приближении дает результат:

$$\langle \cos \vartheta \rangle \approx ((1 + 3B/\alpha) L(\alpha f) - B) / (1 - BL(\alpha f)), \quad (20)$$

или, с той же точностью

$$\langle \cos \vartheta \rangle \approx (1 + 3B/\alpha) L(\alpha f) + BL^2(\alpha f) - B, \quad (21)$$

где

$$B(\alpha, f, \gamma) = 2\gamma \langle F \rangle f^2 / (\mu + \gamma \langle F \rangle \alpha f^2). \quad (22)$$

Полученная этим способом величина $\langle \cos \vartheta \rangle$ удовлетворяет необходимым предельным свойствам:

$$\begin{aligned} \langle \cos \vartheta \rangle &\rightarrow 0 && \text{при } \alpha \rightarrow 0, \\ \langle \cos \vartheta \rangle &\rightarrow 1 && \text{при } \alpha \rightarrow \infty, \\ \langle \cos \vartheta \rangle &\rightarrow L(\alpha f) && \text{при } \gamma \rightarrow 0, \end{aligned}$$

и может быть использована в теории.

Возникающие поправки не очень велики, но несколько улучшают согласие с опытом [12].

Перейдем теперь к рассмотрению пределов применимости теории.

В основе вывода распределения Хольтсмарка лежит допущение, что все диполи, в том числе и ближайшие соседи, ориентированы совершенно случайно. Это допущение обладает, конечно, ограниченной применимостью благодаря тому же дипольному взаимодействию молекул. Каждый из диполей в этих условиях может рассматриваться как статистически независимый объект, если он не сближается ни с кем из своих соседей на расстояние меньше, чем

$$x \approx 0,4n^{-1/3}\alpha. \quad (23)$$

Расстояние между ближайшими соседями, вычисленное из распределения ближайшего соседа (распределение Герца [13]), равно

$$\langle x \rangle_H = \Gamma(4/3) / (4\pi n/2)^{1/3} \approx 0,554n^{-1/3}. \quad (24)$$

Из этих оценок следует, что предположение о вполне случайном распределении диполей справедливо для чистых жидкостей только при $\alpha \leq 1,4$.

Несколько лучше обстоит дело в растворах с неполярными растворителями, где диэлектрическая проницаемость растворителя ослабляет взаимодействие, а следовательно, и корреляцию.

Сравнение теории с опытом, проведенное для нескольких десятков чистых полярных жидкостей [12], показывает, однако, что хорошее согласие с опытом наблюдается даже до $\alpha \approx 5$; например: при $t = 20^\circ$ у бензофенона $\epsilon = 12,8$ (измеренное 13,3), у ацетофенона $\epsilon = 16,8$ (измеренное 18,1), у этилнитрата $\epsilon = 18,2$ (измеренное 19,6), у этилроданида $\epsilon = 27,0$ (измеренное 29,7).

Это объясняется, по-видимому, следующими причинами:

а) корреляция направлений ближайших соседей в сильной степени разрушается тепловым движением. Это обстоятельство указывает на причины ухудшения результатов, даваемых теорией при низких температурах [4];

б) молекулы, между которыми настолько сильна корреляция направлений, что их практически следовало бы рассматривать как бинарные системы, не перестают создавать внутреннее поле. Действительно, в этом случае два антипараллельных диполя образуют квадруполь с моментом порядка $Q \approx 3\mu a$, где a — расстояние между диполями. Подобные образования создают (при отсутствии корреляции) внутренние поля, подчиняющиеся распределению Хольтсмарка вида:

$$W_s(f) = (1/2\pi^2 \langle F \rangle^3 f^3) \int_0^\infty x \sin x \cdot \exp[-(x/f)^{3/2}] dx, \quad (25)$$

где среднее поле равно

$$\langle F \rangle = 8,2n^{1/3}Q. \quad (26)$$

Если это сравнить с напряженностью среднего поля, созданного диполями, разница оказывается при α_D порядка единиц не очень велика ($\alpha_Q \approx \alpha_D$ при расстоянии между диполями $a \approx 0,35 \langle x \rangle_H$).

Применение теории к растворам дипольных жидкостей в неполярных растворителях дает наиболее благоприятные результаты [5]. Здесь поэтому без изменения основных положений теории были проведены несколько более точные вычисления: учитывался объем молекул и его влияние на поляризацию. Дипольный момент молекулы в растворе оказался не равен номинальному, а равен величине

$$\mu' = \mu\varphi_0(v_0 - q), \quad (27)$$

где

$$\varphi_0(v_0 - q) = 1 - e^{v_0 - q} E_i(v_0 - q), \quad (28)$$

$$q = [8\pi n(c)/3] \gamma(\epsilon_l - 1)(1 - c)/c(2\epsilon_l + 1); \quad (29)$$

v_0 — объем, γ — поляризуемость молекулы растворителя, c — концентрация вещества.

В связи с появлением величины q пришлось ввести понятие эффективной диэлектрической проницаемости растворителя. Под последней понимается то значение диэлектрической проницаемости, которое при данной концентрации имел бы раствор, если бы из него удалили все

растворенное вещество, не изменив объема:

$$\varepsilon_l(c) = \frac{(1 + 2R_0 n(c)(1 - c)/N_0 c)}{(1 - R_0 n(c)(1 - c)/N_0 c)}, \quad (30)$$

где R_0 — молярная рефракция растворителя.

Для эффективного поля в случае чистых жидкостей принималось поле Лорентца:

$$E^{(ef)} = ((\varepsilon + 2)/3) E, \quad (31)$$

ввиду его простоты, а также потому, что в применении к чистым жидкостям теория менее точна и приближенного соотношения (31) здесь совершенно достаточно.

В растворах, как более точное, использовалось соотношение Онзагера [14], исправленное с учетом собственного объема молекул:

$$E^{(ef)} = [3\varepsilon_l / (2\varepsilon_l + 1)] \varphi_0 (v_0 - q) E, \quad (32)$$

$$F^{(ef)} = 4,54 \cdot [3\varepsilon_l / (2\varepsilon_l + 1)] \varphi_0^2 (v_0 - q) n(c) \mu. \quad (33)$$

Сравнение теории с опытом для растворов дает хорошие результаты и позволяет точно оценить процент молекул, ассоциированных в комплексы (спирты, жирные кислоты). Одним из любопытных следствий теории, связанных с введением ε_l , является зависимость P_∞ от диэлектрической проницаемости растворителя ε_0 :

$$P_\infty = (4\pi/9) [3\varepsilon_0 / (2\varepsilon_0 + 1)] \varphi_0^3 (v_0 - q) N_0 \mu^2 / kT, \quad (34)$$

наблюдаемая на опыте (так называемый эффект Мюллера) [15].

В заключение необходимо сделать несколько замечаний о теории Кирквуда [16], объясняющей поляризацию дипольных жидкостей без привлечения понятия внутреннего поля. Основным в этой теории является прямое вычисление статистического интеграла поляризованной дипольной жидкости посредством ряда остроумных приемов. Конечный результат может быть представлен в виде

$$P = (4\pi n/3) (\gamma + \vec{\mu}, \langle \vec{\mu} \rangle / kT) E, \quad (35)$$

где $\langle \vec{\mu} \rangle$ — средний дипольный момент ближайшего (в макроскопическом смысле) окружения молекулы $\vec{\mu}$, индуцированный ею самой. Это может быть выражено также в формуле

$$(\varepsilon_l - 1)(2\varepsilon + 1)/3\varepsilon = 4\pi n [\gamma + \mu^2 (1 + z \langle \cos \zeta \rangle) / kT], \quad (36)$$

где z — число ближайших соседей молекулы, а ζ — угол между моментами пары молекул.

Замечания по поводу существования двух теорий, трактующих об одном и том же предмете и основанных на различных предположениях, могут быть сведены к следующему:

1. Если нет противоречия между исходными предположениями, то не может быть и противоречия между самими теориями. Обе теории представляют собой просто две не противоречащие друг другу и не взаимоисключающие точки зрения: теория Кирквуда — статистическую, теория Дебая — стохастическую.

2. Это предполагает эквивалентность обеих теорий. Исследование в этом направлении никем не производилось, но эквивалентность, безусловно, есть, и выражение Кирквуда (36) может быть сведено к редукционному множителю — функции параметра внутреннего поля:

$$\vec{\mu}, \langle \vec{\mu} \rangle = \mu^2 \varphi(\alpha). \quad (37)$$

3. Развитие теории Кирквуда в сторону введения конкретных моделей (введение z и $\cos \zeta$), на наш взгляд, не очень улучшает ее: во-первых, эти параметры непосредственно не определены (получение сведений об этих величинах из анализа рентгеновского рассеяния нельзя считать особенно надежным); во-вторых, опытные данные совершенно исчерпывающим образом указывают на то, что диэлектрическая проницаемость дипольных жидкостей зависит только от отношения $n\mu^2/kT$ и от упругой поляризуемости γ (от последней довольно слабо) [17].

Поэтому любые структурные параметры, вводимые в теорию поляризации полярных жидкостей, неизбежно должны носить эффективный характер. Это означает, что все они могут быть, в конечном счете, сведены к функциям параметра внутреннего поля:

$$\alpha = \mu \langle F \rangle / kT, \quad \langle F \rangle \approx n\mu. \quad (38)$$

Работа, проделанная в этом направлении в рамках теории Кирквуда, представляла бы большой методический интерес.

Предшествующие замечания показывают, почему, не подвергая сомнению правильность теории Кирквуда, мы без колебаний предпочитаем теорию Дебая в ее исправленном варианте. Учет корреляции при получении $W(F)$ представляет большие математические трудности, но позволяет получить точную теорию электрических свойств сильно полярных жидкостей, не содержащую излишних структурных параметров. Упорядоченная структура в обычных дипольных жидкостях, если она и существует, не оказывает никакого влияния на их электрическую поляризацию.

Днепропетровский гос. университет

Цитированная литература

1. Debye P., Phys. ZS., 36, 100, 193 (1935).
2. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей.— Изд. АН СССР, 1946.
3. Боргардт А. А., Финкельштейн Б. Н., Докл. АН СССР, 67, 981 (1949).
4. Боргардт А. А., Финкельштейн Б. Н., ЖЭТФ, 20, 887 (1950).
5. Боргардт А. А., ЖЭТФ, 21, 436 (1951).
6. Ансельм А. И., ЖТФ, 18, 1905 (1948).
7. Чандрасекар С., Стохастические проблемы в физике и астрономии.— ИЛ, 1947.
8. Holtsmark J., Phys. ZS., 20, 162 (1919).
9. Holtsmark J., Phys. ZS., 25, 73 (1924).
10. Боргардт А. А., Отчет Днепропетровского гос. универс., 1950.
11. Френкель Я. И., Статистическая физика.— Изд. АН СССР, 1948.
12. Боргардт А. А., Теория ориентационной поляризации дипольных жидкостей и газов.— Днепропетровский гос. университет, 1948.
13. Hertz P., Math. Ann., 67, 387 (1909).
14. Onsager J., J. Amer. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
15. Smyth C., Diel. const. etc.— N. Y., 1953.
16. Kirkwood J., J. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
17. Сыркин Я. К., Докл. АН СССР, 35, 45 (1942).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. А. БОРГАРДТА

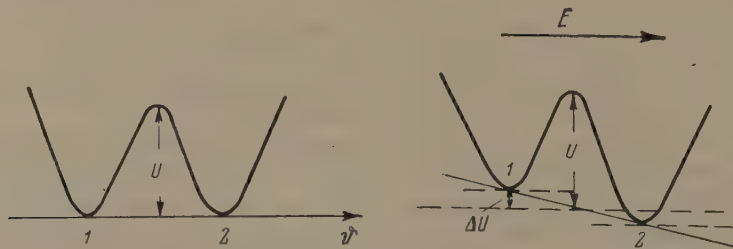
В. И. Оделевский.—П. Дебай в 1935 г. ввел понятие о «тормозящем молекулярном поле» с целью смягчения противоречий, возникших в связи с применением формулы Клаузиуса—Мосотти к вычислению поляризации и статистической диэлектрической проницаемости дипольных жидкостей в слабых и сильных полях [1]. Эта модифицированная теория получила название «новой теории Дебая».

Как уже указывалось в работах А. И. Ансельма [2, 3], «новая теория Дебая» ошибочна. Однако критика теории Дебая в работах Ансельма дана в несколько завуалированной, «деликатной» форме; в результате до сих пор делаются попытки улучшения этой несостоятельной теории. Такой попыткой является прослушанный нами доклад, продолжающий и развивающий известные ранее работы Боргардта и Финкельштейна [4—6].

Основной ошибкой рассматриваемой теории со всеми ее модификациями [1, 4—6] является неправильная трактовка влияния так называемого «молекулярного поля» на дипольную поляризацию.

В дипольной жидкости поляризация под действием постоянного внешнего электрического поля складывается из следующих составных частей: а) поляризация, связанная с переброской дипольных молекул, или, точнее, с перестройкой микрообъемов жидкости под действием теплового движения (главный член в выражении для поляризации), б) момент, зависящий от упругого поворота молекул под действием внешнего поля, в) поляризация упругого смещения ядер и электронных оболочек под действием внешнего поля.

Для наглядности введем упрощенную модель дипольной поляризации в духе представлений Я. И. Френкеля о переброске индивидуальных молекул из одного локального положения равновесия в другое, смежное [7]. Соответствующая энергетическая схема дана на рисунке.



Энергетическая схема дипольной поляризации

Увеличение «внутреннего» молекулярного поля вызывает рост энергетического барьера U и, следовательно, увеличение соответствующей постоянной времени τ ; величина статической дипольной поляризации, естественно, не зависит от τ и U .

«Внутреннее поле» и энергия U влияют на поляризацию упругого поворота диполей: чем больше U , тем меньше соответствующая поляризуемость. Однако поляризация упругого поворота диполей весьма мала по сравнению с нормальной тепловой ориентационной поляризацией и составляет лишь долю процента последней.

Смешение этих двух видов поляризации и послужило источником ошибки Дебая и его последователей.

Следует заметить, что в строгой теории дипольной поляризации, развитой Кирквудом, нет места понятию о каком-то добавочном молекулярном поле, действующем «на равных правах» с внешним поляризующим полем.

Усложнение и «усовершенствование» расчетного аппарата рассматриваемой теории в работах Боргардта и Финкельштейна не изменяет факта неправильности физических представлений, положенных в основу теории, и, соответственно, неправильности всей теории.

М. И. Тонконогов.—Следует различать постановку вопроса, сделанную А. А. Боргардтом, которая вполне корректна, и решение, являющееся весьма грубым приближением.

Внутреннее молекулярное поле Дебая правильно характеризует взаимодействие молекул диэлектрика, однако предположение Дебая об его изотропности при наличии внешнего поля является неверным.

А. И. Ансельм провел расчет молекулярного поля с учетом анизотропии. При этом выводы теории Ансельма совпадают с результатами, полученными из более общих исследований Кирквуда.

А. А. Боргардт решает задачу вычисления молекулярного поля более последовательно и строго, чем Ансельм, так как усреднение проводится как по абсолютным значениям напряженности поля, так и по его направлениям.

Таким образом, мы не видим оснований упрекать А. А. Боргардта в некорректной постановке задачи. Что касается ее решения, то результаты весьма скромны из-за грубых допущений, положенных в основу расчета для упрощения вычислений (например, использование формулы Лоренца для эффективного поля). Тем не менее, очень ценно, что вычисление диэлектрической проницаемости не содержит неопределенных параметров.

Э. М. Фрадкина.—У меня нет возражений против сути теории А. А. Боргардта. Возражения же В. И. Одеlevского сводятся к тому, что теория Кирквуда является (по мнению В. И. Одеlevского) единственно верной теорией.

Г. И. Сканина.—У В. И. Одеlevского критика основана на внутреннем убеждении, что взаимодействие молекул не может изменить их поляризуемость. Я думаю, что это не совсем обоснованное утверждение.

А. А. Боргардт.—Утверждение о полной «ошибочности» новой теории Дебая, подкрепляемое ссылкой на работу А. И. Ансельма [2], совершенно не соответствует действительности. Как легко убедиться при непосредственном чтении, А. И. Ансельм посвятил свою работу исправлению новой теории Дебая, подвергнув критике

не самое понятие внутреннего поля, а только предположение об его изотропности.

Трудно понять также мотивы, которые, как утверждает В. И. Оделевский, побудили бы А. И. Ансельма критиковать теорию Дебая в «завуалированной и деликатной форме».

Наши работы [4—6] основаны как раз на исправленном А. И. Ансельмом варианте теории Дебая. Модель, приводимая В. И. Оделевским, просто не имеет, на мой взгляд, прямого отношения к дискутируемому вопросу. Самое большое, что из нее можно извлечь,— это то, что ориентации дипольной молекулы в диэлектрике не равновероятны, что само собой разумеется. Это понимал между прочим и сам Я. И. Френкель, отнюдь не противопоставляющий подобных представлений теории Дебая [7].

Нужно вообще заметить, что действие внутреннего поля на поляризацию дипольного вещества является обязательным следствием стохастической модели и элементарных электродинамических представлений. Поэтому нет необходимости прибегать к моделям и представлениям качественного характера там, где может быть дана строгая постановка задачи, основанная на общих положениях стохастической теории.

Что касается теории Кирквуда, то в ней действительно отсутствует внутреннее поле, но зато имеется эффективный дипольный момент, отражающий те же представления с другой точки зрения. Достоинством нашей теории является отсутствие произвольных параметров, имеющих в теории Кирквуда.

Цитированная литература

1. Debye P., Phys. ZS. **36**, 100, 193 (1935).
2. Ансельм А. И. ЖЭТФ, **12**, 274 (1942).
3. Ансельм А. И. ЖТФ, **18**, 1095 (1948).
4. Боргардт А. А. и Финкельштейн Б. Н. Докл. АН СССР, **67**, 981 (1949).
5. Боргардт А. А. и Финкельштейн Б. Н., ЖЭТФ, **20**, 887 (1950).
6. Боргардт А. А., ЖЭТФ, **21**, 436 (1951).
7. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей.—Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.

И. Ц. ЛЯСТ

МЕХАНИЗМ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ
В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ

Диэлектрические потери в веществе, содержащем полярные молекулы, могут быть обусловлены не только простым поворотом этих молекул. Релаксационные диэлектрические потери должны иметь место также и при поступательном движении полярных молекул, так как при поступательном движении молекулы, вообще говоря, меняют свою ориентацию. Будем предполагать, что в кристалле полярные молекулы занимают определенные положения, в которых они вращаться не могут. Ввиду наличия в решетке дефектов молекулы приобретают способность перемещаться внутри кристалла. Такое перемещение молекул представляет собой диффузию, но вследствие того, что перемещающиеся молекулы обладают дипольным моментом, подобное движение приводит также к релаксационной поляризации. Таким образом, диффузия и поляризация характеризуются одним и тем же временем релаксации τ .

В кристаллогидратах молекулы воды закреплены слабо, поэтому число диффундирующих молекул в них сравнительно велико, и поляризация, обусловленная перемещением молекул воды, может играть заметную роль. Для получения выражения для действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости нужно решить кинетическое уравнение. В общем случае, когда в кристаллогидрате встречаются молекулы с различной энергией закрепления, решать нужно систему кинетических уравнений. Диэлектрические потери для такого общего случая рассмотрены автором в работе [1].

Если ограничиться частным случаем одинаково закрепленных молекул, то получаются кинетические уравнения следующего вида:

$$\begin{aligned} \frac{dn^I}{dt} = & - \frac{n^I \left(\frac{1}{2} N - n^{II} \right)}{\frac{1}{2} N} \cdot \frac{1}{\tau} \left[1 + \frac{\varepsilon + 2}{3} \cdot \frac{\mu}{kT} l_0 (l_6 - l_I) \right] + \\ & + \frac{n^{II} \left(\frac{1}{2} N - n^I \right)}{\frac{1}{2} N} \cdot \frac{1}{\tau} \left[1 + \frac{\varepsilon + 2}{3} \cdot \frac{\mu}{kT} l_0 (l_6 - l_{II}) \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где N — полное число мест, в которых могут находиться молекулы воды; $n^I + n^{II} = n$ — число молекул воды в решетке, μ — дипольный момент молекул воды.

Простоты ради предположим, что в половине всех мест, которые могут быть заняты молекулами воды, дипольный момент последних направлен вдоль некоторого единичного вектора l_I , а в другой половине мест молекулы имеют противоположное направление дипольного момента $l_{II} = -l_I$, причем n^I и n^{II} — число молекул, дипольный момент которых направлен вдоль единичных векторов l_I и l_{II} . Направление дипольного момента молекулы в момент прохождения ее через вершину потенциального барьера характеризуем единичным вектором l_6 . Уравнение (1) получено в предположении, что на молекулы действует лоренцево поле.

Решая кинетические уравнения вида (1), получаем после усреднения следующее выражение для $\operatorname{tg} \delta$ поликристаллического образца:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon} \cdot \frac{\mu^2}{9kT} \cdot \frac{n(N-n)}{N} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2)$$

Величины n и N относим к единице объема кристалла. Выражение (2) получено без учета взаимодействия перемещающихся молекул. У кристаллогидратов взаимодействием молекул действительно можно пренебречь, так как вклад, вносимый в поляризацию рассматриваемым механизмом, мал по сравнению с общим значением поляризации.

Как это видно из работ Водопьянова и его сотрудников [2—5], диэлектрические потери в кристаллогидратах обладают интересной особенностью, которая заключается в наличии так называемого концентрационного максимума потерь на графике зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от содержания кристаллизационной воды. Полученное выражение для $\operatorname{tg} \delta$ легко объясняет эту основную особенность диэлектрических потерь в кристаллогидратах. Концентрационный максимум имеет место тогда, когда число пустующих мест $N - n$ становится равным числу оставшихся молекул.

Наличие концентрационного максимума может объяснить не только рассматриваемый механизм. Концентрационный максимум будет иметь место также и в том случае, если какие-либо релаксационные процессы возникают рядом с местом, из которого ушла молекула воды. Таким релаксационным процессом может быть вращение молекул воды, вращение радикалов ОН, движение ионов между образовавшимися потенциальными ямами и т. д. Хотя подобные релаксационные процессы и возможны, они кажутся мало вероятными, так как не ясно, почему отсутствие молекулы воды может привести к появлению в соседних элементах решетки каких-нибудь релаксационных процессов.

Рассматриваемый механизм позволяет определить время релаксации τ по коэффициенту диффузии D . Для кубической решетки коэффициент диффузии D связан с временем релаксации τ следующим соотношением [6]:

$$D = \frac{d^2}{6\tau}, \quad (3)$$

где d — расстояние между молекулами воды. Для кристаллогидратов коэффициент диффузии D можно определить по скорости гидратации или дегидратации кристалла. Решая уравнение диффузии для шарового образца, получаем следующую зависимость между временем релаксации τ и временем t , в течение которого кристалл поглощает $1/e$ часть от всей поглощаемой воды (e — основание натуральных логарифмов):

$$\tau = \frac{\pi^2 d^2}{6R^2} t, \quad (4)$$

где R — радиус образца. Воспользовавшись данными Будникова по гидратации гипса [7], получаем для температуры $T = 413^\circ\text{K}$ значение времени релаксации, равное $\tau = 4 \cdot 10^{-9}$ сек. Экстраполируя для той же температуры время релаксации, определенное для гипса по положению максимума $\operatorname{tg} \delta$ [2], получаем значение $\tau = 2 \cdot 10^{-9}$ сек. Таким образом, диффузионные и электрические измерения дают одинаковый порядок величины для времени релаксации τ . Последнее обстоятельство является лучшим доводом в пользу того, что высокочастотные диэлектрические потери гипса обусловлены поступательным движением молекул воды.

Энергию закрепления молекул воды можно определить по скорости дегидратации кристалла. Для гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получаем, таким образом, следующее значение энергии слабо закрепленных молекул:

$$U = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Зная энергию закрепления U , можно определить в случае статического равновесия число молекул кристаллизационной воды, воспользовавшись для этого несколько измененной формулой Ленгмюра [6]:

$$n = \frac{N}{1 + \frac{N}{m} e^{-\frac{U}{kT}}}, \quad (5)$$

где m — число молекул водяного пара в единице объема.

Подставив в соотношение (2) определенное таким образом количество находящихся в решетке молекул воды, можем вычислить значение $(\text{tg} \delta)_{\text{max}}$. Проведенный грубый расчет показал, что для гипса вычисленное значение $(\text{tg} \delta)_{\text{max}}$ совпадает по порядку величины с его экспериментальными значениями.

В кристаллах, решетка которых построена из полярных молекул (лед, твердая соляная кислота и др.), также должны иметь место потери, обусловленные перемещением молекул, поскольку в этих кристаллах, благодаря наличию в них дефектов, полярные молекулы тоже обладают способностью диффундировать. Пользуясь соотношением (3), можно было бы по коэффициенту диффузии D определить примерное положение соответствующего максимума потерь.

Так как количество дефектов обычно очень мало, то соответственно мало должна быть величина $\text{tg} \delta$, поэтому рассматриваемый механизм ни в коей мере не может быть привлечен к объяснению наблюдаемых у этих веществ диэлектрических потерь.

Пользуясь случаем поблагодарить Г. И. Сканава и М. П. Тонконогова за обсуждение результатов настоящей работы.

Карагандинский
горный институт

Цитированная литература

1. Ляст И. Ц., ЖТФ, 26, 2293 (1956).
2. Водопьянов К. А., ЖТФ, 24, 25 (1954).
3. Водопьянов К. А., ЖТФ, 19, вып. 9 (1949).
4. Тонконогов М. П., Диссертация.— Томск, 1953.
5. Изергин А. П., Диссертация.— Томск, 1955.
6. Френкель Я. И., Статистическая физика.— Изд. АН СССР, 1948.
7. Будников П. П., Гипс.— Изд. АН СССР, 1933.

В. Х. КОЗЛОВСКИЙ

СТРУКТУРНЫЕ ПОТЕРИ В АМОРФНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Диэлектрические потери в аморфных диэлектриках (конкретно в стеклах) разделяются на три вида: 1) потери проводимости, 2) релаксационные и 3) структурные потери.

Релаксационные потери обусловлены присутствием определенных примесных ионов, например щелочей, и их природа изучалась в экспериментальных и теоретических работах Сканави [1].

В отношении структурных потерь отмечается, что они обусловлены природой стеклообразующего окисла.

При исследовании структурных потерь можно, таким образом, отвлечься от потерь первых двух типов и считать отсутствующими те ионы, которые являются их источником. Строго говоря, существование релаксирующих центров неизбежно благодаря термическим дислокациям ионов, однако их вклад в потери может быть замечен только в кристаллах, в аморфных диэлектриках он будет затушеван более сильным эффектом, который рассматривается ниже.

При этих условиях представляется весьма вероятным, что потенциальная энергия аморфного диэлектрика вдали от температуры размягчения может быть представлена в виде квадратичной функции смещений ионов с той же степенью точности, что и в обычных кристаллах (несегнетоэлектриках). Если бы присутствовали релаксирующие ионы, характеризующиеся потенциальной энергией с горбом, то следовало бы учитывать ангармонические члены. При их отсутствии поглощение электромагнитной энергии аморфным диэлектриком должно быть в принципе той же природы, что и поглощение кристаллом, т. е. оно связано с динамикой ионов, а не с их релаксацией, и потери в стекле должны быть резонансного типа. Тогда они могут быть не зависящими от температуры.

Однако резонансное поглощение в кристаллах существует только при определенных частотах в инфракрасной области, а в стеклах — в широком частотном интервале. В этом принципиальное различие, причину которого надо выяснить. Если в кристалле распространяется плоская электромагнитная волна, то, как следует из теории Борна [2], вынужденные колебания решетки представляют собой также плоскую волну той же частоты и с той же величиной волнового вектора. Как следствие этого, возбуждаться и поглощать энергию поля могут только такие нормальные вибраторы кристалла, которые отвечают колебаниям с частотой и волновым вектором, равным таковому для электромагнитной волны.

В идеальных кристаллах поглощение связано с двояким резонансом по частоте и волновому вектору. Поэтому инфракрасные лучи поглощаются только предельными колебаниями решетки. В аморфной структуре вынужденные колебания не являются плоскими волнами, поэтому отпадает понятие волнового вектора, а также и связанные с ним ограничения. Если изменять частоту длинных электромагнитных волн в широком интервале, то поочередно будут возбуждаться все нормальные колебания аморфного диэлектрика, а не только предельные, как в идеальном кристалле.

Лифшиц [3] рассматривал поглощение электромагнитной энергии кристаллом со слабо нарушенной периодичностью, которая имеет место у любого реального кристалла, состоящего из смеси изотопов, распределенных беспорядочно. Сложные расчеты показали, что нарушение периодичности приводит к поглощению энергии в области частот, которые в идеальном кристалле были бы неактивными. Хотя в аморфном диэлектрике нарушение периодичности нельзя считать слабым, результат качественно применим к этому случаю. При кристаллизации стекла в области комнатных температур возникают ограничения на возбуждение нормальных вибраторов, связанные с появлением дальнего порядка, что приводит к значительному уменьшению потерь.

Представим эти соображения математически. Для этого рассмотрим частичку аморфного диэлектрика, энергию упорядоченного движения которой обозначим через E , а диссипативную функцию — через R . В простейшем случае R пропорциональна кинетической энергии W :

$$R = \frac{1}{\tau} W. \quad (1)$$

Согласно данным термоструктурного анализа Тарасова [4], кремнекислородные группы в силикатных стеклах образуют цепочки длиной до 100 Å; поэтому выберем куб с длиной ребра 10^{-4} см, содержащий до 10^{12} ионов. Рассматриваем электромагнитные колебания с длинами волн, много большими размеров куба, т. е. не меньшими 10^{-2} см, что соответствует частотам, не превышающим 10^{12} Hz. Обозначая через $\vec{\rho}_s$ с составляющими ξ_s, η_s, ζ_s векторы смещений ионов из положений, где бы они оказались, если бы тепловое движение прекратилось, и введя нормальные координаты χ_j посредством соотношения

$$\vec{\rho}_s = \sum_j \vec{\alpha}_{sj} \chi_j, \quad (2)$$

представим кинетическую и потенциальную энергии куба в виде

$$W = \frac{1}{2} \sum_j \dot{\chi}_j^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 \chi_j^2. \quad (3)$$

Квадратичное приближение для потенциальной энергии пригодно для температур, удаленных от температуры размягчения.

Энергия ионов в электрическом поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\Omega t}$ представляется в виде

$$U_E = -e^{i\Omega t} \sum_j (\mathbf{E}_0 \mathbf{Q}_j) \chi_j, \quad (4)$$

$$\mathbf{Q}_j = \sum_k q_k \vec{\alpha}_{kj}. \quad (5)$$

Уравнения движения имеют вид

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial W}{\partial \dot{\chi}_j} \right) + \frac{1}{\tau} \frac{\partial W}{\partial \chi_j} + \frac{\partial U}{\partial \chi_j} = - \frac{\partial U_E}{\partial \chi_j}, \quad j = 1, 2, \dots \quad (6)$$

Уравнения (6), являющиеся классическими, пригодны при не очень низких температурах.

Вынужденные колебания представляются в виде

$$\chi_j = \frac{\mathbf{E}_0 \mathbf{Q}_j}{\omega_j^2 - \Omega^2 + i \frac{\Omega}{\tau}} e^{i\Omega t}. \quad (7)$$

Дипольный момент рассматриваемого образца равен

$$\vec{\delta P} = \sum_k q_k \vec{\rho}_k + \sum_k \alpha_k \mathbf{E} = \sum_j \mathbf{Q}_j \chi_j + \sum_k \alpha_k \mathbf{E}, \quad (8)$$

где α_k — электронные поляризуемости ионов. Если спектр колебаний достаточно плотный, то можно, объединяя слагаемые в группы, записать:

$$\sum_j Q_j \chi_j \approx \sum_{\Delta j} Q_j \kappa_j \Delta j \approx \sum_{\Delta \omega} Q(\omega) \chi(\omega) \delta n(\omega) \Delta \omega \approx \int_0^\infty Q(\omega) \chi(\omega) \delta n(\omega) d\omega. \quad (9)$$

Здесь $\delta n(\omega) \Delta \omega = \Delta j$ представляет число колебаний в интервале частот $\Delta \omega$, а δn есть частотная плотность. Очевидно, δn пропорциональна объему δV :

$$\delta n = u(\omega) \delta V.$$

Обозначая $\kappa_e = \frac{1}{\delta V} \sum_k \alpha_k$ и подставляя в (8) формулу (7), получим выражение для комплексных амплитуд:

$$\mathbf{P} = \kappa_e \mathbf{E} + \int_0^\infty \frac{Q(Q\mathbf{E})u}{\omega^2 - \Omega^2 + i \frac{\Omega}{\tau}} d\omega. \quad (10)$$

Поскольку аморфная структура изотропна, то ясно, что тензор в (10) может иметь только равные диагональные компоненты, так что комплексная диэлектрическая проницаемость представляется скаляром:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{|Q|^2 u}{\omega^2 - \Omega^2 + i \frac{\Omega}{\tau}} d\omega. \quad (11)$$

Зависимость $|Q|^2 u$ от частоты ω неизвестна, но ее можно попытаться представить степенной функцией

$$|Q|^2 u = \beta \omega^s. \quad (12)$$

Ввиду конечности общего числа степеней свободы функция $u(\omega)$ обращается в нуль выше некоторой частоты ω_m , лежащей в инфракрасной области, но при $\Omega \ll \omega_m$ можно интегрировать до бесконечности, если интеграл существует, что имеет место при $0 < s < 1$.

Можно показать, что интеграл J в (11) имеет следующие вещественную и мнимую части:

$$\operatorname{Re}(J) = \frac{\pi}{2(V^2)^{s-1} \cos \frac{\pi s}{2}} \left(\sqrt{R^2 \Omega^2 + \frac{1}{\tau^2 R^2}} \right)^{s-1} \left[(1-s) \arctg \frac{1}{R^2 \tau \Omega} \right], \quad (13')$$

$$-\operatorname{Im}(J) = \sin \quad (13'')$$

$$\text{где} \quad R^2 = \sqrt{1 + \frac{1}{\tau^2 \Omega^2}} - 1. \quad (14)$$

При $\Omega \gg \frac{1}{\tau}$ асимптотически $R^2 \approx \frac{1}{2\tau^2 \Omega^2}$ и (13') и (13'') пропорциональны Ω^{s-1} , так что при s , близких к единице, вещественная и мнимая части ε медленно убывают с ростом частоты, а их отношение может сохранять приблизительное постоянство в сравнительно широком частотном интервале. При $s=1$, распространяя интегрирование до некоторой частоты ω_m , получим асимптотически при $\Omega \ll \frac{1}{\tau}$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi\beta}{3} \ln \omega_m - \frac{4\pi\beta}{3} \ln \Omega - \frac{4\pi^2\beta}{3} i. \quad (15)$$

Мнимая часть от частоты не зависит, а вещественная очень медленно (логарифмически) убывает. Этот результат близок к действительности.

Если диссипативная функция несколько отличается от представляемой простым соотношением (1), то из (6) получим:

$$\ddot{\chi}_j + \frac{dR}{dV} \dot{\chi}_j + \omega_{j0}^2 \chi_j = (E_0 Q_j) e^{i\Omega t}. \quad (16)$$

Величину $\frac{dR}{dW}$ приближенно заменим средним по времени значением $\overline{\frac{dR}{dW}}$. Тогда из (16) получим выражение (7), но τ будет функцией температуры. Однако при $\Omega \gg \frac{1}{\tau}$ из уравнений (13') и (13'') величина τ выпадает и температурные зависимости исключаются. Таким образом, некоторая вариация закона диссипации не влияет на рассмотренные зависимости.

Отметим, что для объяснения температурно независимой составляющей потерь в стеклах Френкелем [5] был предложен механизм преобразования энергии электромагнитного поля в акустические колебания среды, за счет находящихся в ней металлических ионов. Расчет энергии, теряемой акустическим вибратором [6], показал, однако, что акустическое излучение вносит очень малый вклад в потери. Очевидно, потери связаны главным образом с диссипативными процессами. В. А. Иоффе было предположено [4], что потери в стеклах в области ультравысоких частот обусловлены наличием большого числа резонаторов с различными собственными частотами, которые представлялись материально оформленными образованиями. Последнее, однако, необязательно.

Ленинградский институт
полупроводников АН СССР

Цитированная литература

1. Скана ви Г. И., Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах.— ГЭИ, М.—Л., 1952.
2. Борн М. и Гепперт-Майер М., Теория твердого тела.— ОНТИ, Л.—М., 1938.
3. Ли ф ш и ц И., ЖЭТФ, 12, 117 (1942).
4. Строение стекла (сборник).— Изд. АН СССР, 1955.
5. Френкель Я. И., Изв. АН СССР, серия физич., 3, 287 (1937).
6. Лысенко Е., ЖТФ, 8, 1637 (1938).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ И. Ц. ЛЯСТА И В. Х. КОЗЛОВСКОГО

Г. И. Скана ви (по докладу И. Ц. Ляста).— В работе Ляста достаточно последовательно проведена связь между релаксацией поляризации и диффузией, что несомненно, представляет интерес.

К. Б. Толпыго (по докладу В. Х. Козловского).— Следует подчеркнуть, что конкретные зависимости ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ от частоты, которые и представляют основной интерес для экспериментатора, могут быть получены только, если известно распределение частот в жидкости $u(\omega)$, а также величины $Q_j(\omega)$ — дипольные моменты колебаний. Вряд ли последнюю величину можно вообще вычислить теоретически. При наличии дальнего порядка $Q_j(\omega)$ будет дельтавидной функцией с максимумом для предельной частоты, и по мере ослабления порядка этот максимум будет испытывать уширение.

Докладчик предположил, что $|Q_j|^2 u(\omega) \sim \omega^8$. Однако это предположение представляется совершенно произвольным и не имеющим никакого — ни экспериментального, ни теоретического обоснования. Между тем, вся специфика той или иной жидкости как раз и заложена в величинах Q и $u(\omega)$.

В силу сказанного объяснение наблюдаемых закономерностей с точки зрения предлагаемой теории является в значительной мере иллюзорным.

В. Х. Козловский (по выступлению К. Б. Толпыго).— В работе не ставилась задача вычисления частотных зависимостей ϵ и $\operatorname{tg} \delta$, которые можно было бы сравнивать с экспериментом. Это не выполнимо в настоящее время, так как вопросы строения стекол и сил связи в них являются дискуссионными. В докладе только сделана попытка свести неясный вопрос о природе структурных потерь к несомненному факту снятия ограничений на возбуждение нормальных колебаний в случае отсутствия трансляционной симметрии. В случае идеального кристалла в сумме $P = \sum_j Q_j \chi_j$ дей-

ствительно остается небольшое число слагаемых, отвечающих предельным колебаниям, откуда получается обычная дифракционная дисперсия. При отсутствии дальнего порядка вообще все Q_j отличны от нуля, что качественно меняет картину. Выполненный в работе расчет имеет только иллюстративное значение. Он показывает, что поглощение не будет сосредоточено в узких частотных полосах, как в кристаллах. Разумеется, мое сообщение не исключает других точек зрения на вопрос о природе структурных потерь.

К. А. ВОДОПЬЯНОВ и И. Г. ВОРОЖЦОВА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В СЛЮДЕ МУСКОВИТЕ С МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ЛИМОНИТА И БИОТИТА НА ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЕ

Введение

При изучении электрофизических свойств слюды необходимо иметь в виду ее физико-химические характеристики, которые в большинстве случаев определяются составом, расположением и формой всевозможных включений. Как в основной слюде, так и во включениях имеется кристаллизационная вода. От ее количества и степени связи молекул кристаллизационной воды могут проявляться эффекты, обусловленные ориентацией полярных молекул или их радикалов в переменном электрическом поле.

В ряде работ одним из авторов [1—3] было показано, что диэлектрические потери в слюде флогопите обусловлены ориентацией полярных молекул кристаллизационной воды и имеют релаксационный характер. В нашей лаборатории измерениями А. П. Изергина [4] показано, что при низких и звуковых частотах в чистой слюде мусковите после термической обработки также проявляются диэлектрические потери релаксационного характера.

Представляло интерес выяснить механизм диэлектрических потерь на высокой частоте в мусковите с включениями типа лимонита и биотита до и после термической обработки. Как известно, мусковит с включением биотита содержит большое количество Fe_2O_3 и сравнительно немного кристаллизационной воды, тогда как мусковит с включением лимонита, наоборот, имеет значительно большее содержание кристаллизационной воды и незначительное — Fe_2O_3 .

Таким образом, при исследовании двух типов включений разного характера мы имеем возможность выяснить роль кристаллизационной воды и Fe_2O_3 в диэлектрических потерях.

Помимо теоретического значения, данные исследования представляют интерес для разработки рациональной технологии при изготовлении электроизоляционных материалов и слюдяных изделий на основе пятнистого мусковита.

Исследовались диэлектрические потери мусковита с включениями лимонита и биотита Чуйского и Колотовского рудников Восточно-Сибирских месторождений, которые были нами получены из Иркутской слюдяной фабрики.

Результаты измерения

Мусковит с включением лимонита

Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ мусковита с включением лимонита получается в виде кривой, проходящей через максимум, который наблюдается для всех исследованных образцов в интервале температур $240 \div 280^\circ$. Абсолютное значение максимума $\text{tg } \delta$ зависит от количества молекул кристаллизационной воды. Во всех случаях диэлектрическая проницаемость изменяется с температурой.

Как видно из рис. 1, трехкратный цикл изменения температуры нагрева и охлаждения образца слюды приводит к понижению $\operatorname{tg} \delta$ и изменению характера его температурной зависимости, а именно при втором нагревании и охлаждении абсолютное значение максимума $\operatorname{tg} \delta$ уменьшается, а при третьем измерении он уже не проявляется, получается почти такая же зависимость, как и для слюды без включения лимонита. Харак-

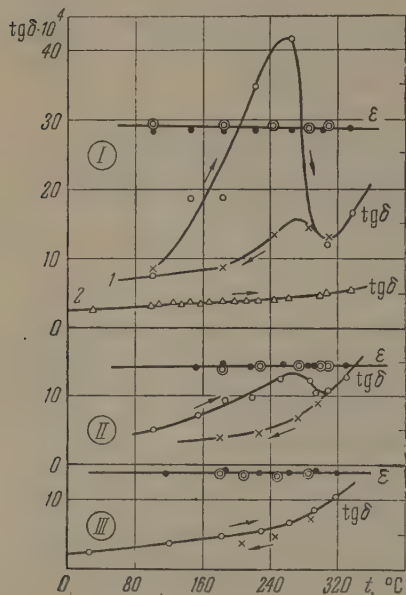


Рис. 1

Рис. 1. 1 — Зависимость тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости от температуры для образца мусковита с включением лимонита и 2 — зависимость тангенса угла потерь от температуры для образца чистого мусковита (из Чуйского рудника, жила № 66) при $f=10^6 \text{ Hz}$; двойные светлые кружки — прямой ход ϵ , черные кружки — обратный ход ϵ . I, II и III — первое, второе и третье измерения одних и тех же образцов

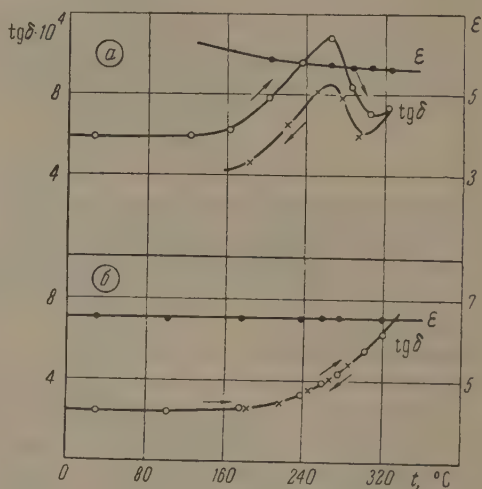


Рис. 2

Рис. 2. Влияние прокалики образца мусковита с включением лимонита и с пятнистостью 40% на зависимость тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости образца от температуры при $f=10^6 \text{ Hz}$: а — образец не прокален, б — образец прокален при 400° (образец из Чуйского рудника, жила № 58)

терно, что прямой ход температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ при втором и третьем измерениях повторяет обратные ходы соответственно первого и второго измерений.

Если учесть, что в интервале температур $200 \div 300^\circ$ из лимонита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) удаляется значительная часть кристаллизационной воды, то очевидно, что этим и можно объяснить уменьшение и исчезновение температурного максимума $\operatorname{tg} \delta$.

Связь между температурным максимумом $\operatorname{tg} \delta$ и степенью пятнистости образца

Степень пятнистости, %	Максимум $\operatorname{tg} \delta$
5,4	Нет
25,0	5,8
37,2	9,3
40,9	11,0

Абсолютное значение температурного максимума зависит также от степени пятнистости. Как видно из таблицы, чем больше площадь, занимаемая пятнами, тем больше абсолютное значение $\operatorname{tg} \delta$ в образце. При пятнистости порядка 5% не наблюдается температурного максимума $\operatorname{tg} \delta$. Для слюды с пятнистостью 40,9% мы имеем резко выраженный температурный максимум $\operatorname{tg} \delta$, который, однако, исчезает после термической обработки при 400°

в течение 4 час (рис. 2, а и б). Для прокаленного при 400° образца наблюдается хорошее совпадение экспериментальных точек прямого и обратного хода температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$. Однако, как следует из рис. 3, термическая обработка той же самой слюды при более высокой температуре

600° дает опять температурный максимум $\operatorname{tg} \delta$, причем прямой и обратный ходы температурной зависимости хорошо совпадают, что указывает на отсутствие удаления кристаллизационной воды.

На основании экспериментальных данных, представленных на рис. 2, а и б и рис. 3, мы можем констатировать, что у непрокаленного мусковита с включением лимонита наблюдается температурный максимум $\operatorname{tg} \delta$, причем прямой и обратный ходы изменения $\operatorname{tg} \delta$ не совпадают. У прокаленных образцов при 400° отсутствует максимум $\operatorname{tg} \delta$, при 600° имеется максимум. В том и другом случае имеется совпадение прямого и обратного ходов. Эти экспериментальные данные, по нашему мнению, обусловлены свойствами полярных молекул кристаллизационной воды. У непрокаленного образца слюды при снятии температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$, т. е. при длительном нагреве до температуры 320°, происходит как удаление слабо связанных полярных молекул, так и ослабление сил связи у оставшихся молекул. При длительной термической обработке слюды при 400° происходит удаление значительного большинства полярных молекул из лимонита; оставшиеся молекулы, видимо, имеют сильные связи и не способны в данных температурно-частотных режимах ориентироваться и давать температурный максимум $\operatorname{tg} \delta$. Прокалка образцов слюды при 600° ослабляет силы связи между молекулами, сильно закрепленными как в лимоните, так и в основной слюде; ориентация этих слабо связанных полярных молекул кристаллизационной воды и дает температурный максимум $\operatorname{tg} \delta$.

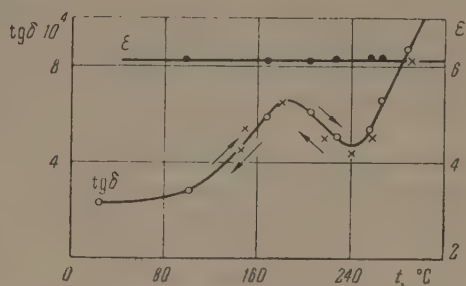


Рис. 3. Те же зависимости, что на рис. 2, но в случае прокалки образца при 600°

Мусковит без включений и с включением биотита

Из одного куска слюды рудника Колотовка (жила № 68) были изготовлены образцы без включений и с включением биотита. Сравнительная характеристика температурно-частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ чистого мусковита и мусковита с включением биотита дает возможность судить о роли этих включений.

При измерениях ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ площадь биотитового пятна была больше площади электрода испытываемого конденсатора.

Результаты измерения температурной зависимости ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ для чистой слюды до и после прокалки при 400 и 600° в течение 4 час представлены на рис. 4, из которого следует, что у непрокаленного образца $\operatorname{tg} \delta$ не зависит от температуры в интервале 25÷200°, но при более высоких температурах начинается его рост. Диэлектрическая проницаемость незаметно изменяется с температурой. Полученные результаты находятся в согласии с экспериментальными данными для чистого мусковита других месторождений [5].

Прокаливание слюды при 400° приводит к уменьшению абсолютного значения $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 4, б) и к его независимости от температуры до 300°, что, очевидно, связано с выделением гигроскопической воды. После прокаливании слюды при 600° в температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ появляется максимум (рис. 4, в) при температуре 100°. Максимум угла потерь, вероятно, обусловлен ориентацией слабо связанных полярных молекул кристаллизационной воды.

При измерении температурно-частотной зависимости ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ для мусковита с включением биотита до прокалывания и после прокалывания при температурах 400 и 600° получились следующие результаты. Как видно

из рис. 5, для непрокаленного образца зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры имеет размытый максимум в области температур $100 \div 260^\circ$. Прямой и обратный ходы зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры не совпадают. С увеличением частоты абсолютное значение максимума $\operatorname{tg} \delta$ значительно снижается.

Вследствие размытости максимумов $\operatorname{tg} \delta$ их сдвиг с изменением частоты мало заметен. Диэлектрическая проницаемость в области высоких температур заметно уменьшается. Действительно, в результате прокали

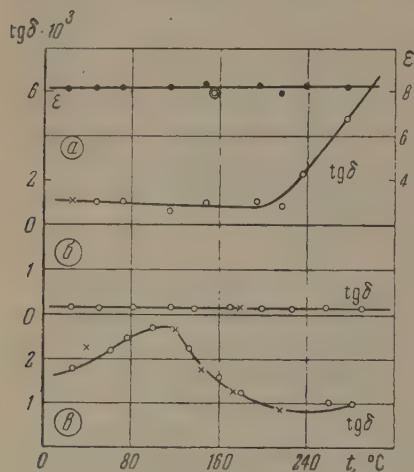


Рис. 4

Рис. 4. Влияние прокали (в течение 4 час.) на зависимость тангенса угла потерь образца чистого мусковита от температуры (образец из Колотовского рудника, жила № 68): *a* — образец не прокален, *б* — образец прокален при 400° , *в* — образец прокален при 600° ; зависимость диэлектрической проницаемости образца чистого мусковита без прокали от температуры; светлые кружки на кривых $\operatorname{tg} \delta$ соответствуют прямому ходу измерения, черные кружки — обратному

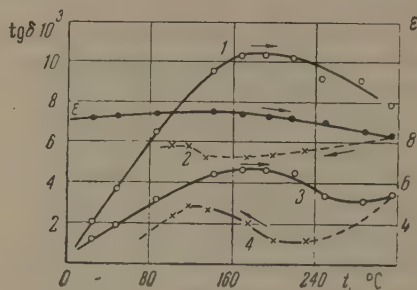


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости непрокаленного образца мусковита с включением биотита (образец из Колотовского рудника) от температуры; кривые 1 и 2 — $\operatorname{tg} \delta$ при $f=10^5 \text{ Hz}$, кривые 3 и 4 — $\operatorname{tg} \delta$ при $f=10^6 \text{ Hz}$

слюды при температуре 400° , как видно из рис. 6, температурные максимумы $\operatorname{tg} \delta$ становятся резче, однако их абсолютное значение значительно ниже, чем у непрокаленной слюды. Прямой и обратный ходы температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ хорошо совпадают. В случае прокали слюды при 600 и 800° наблюдается непрерывный рост $\operatorname{tg} \delta$ с увеличением температуры (рис. 7). Экспериментальные точки прямого и обратного ходов хорошо ложатся на одну кривую. Диэлектрическая проницаемость не зависит от температуры. Полученные закономерности по влиянию термической обработки чистого мусковита и мусковита с включениями биотита и лимонита на зависи-

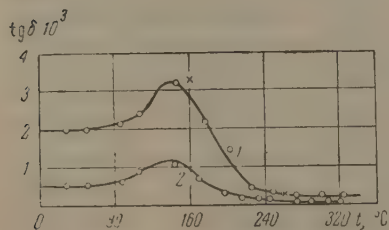


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость тангенса угла потерь образца мусковита с включением биотита (образец Колотовского рудника), прокаленного при 400° , от температуры при частотах: 1 — $f=10^5 \text{ Hz}$, 2 — $f=10^6 \text{ Hz}$ (крестики — обратный ход измерения)

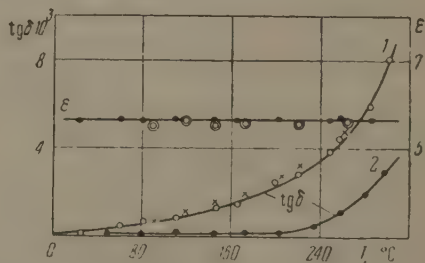


Рис. 7

Рис. 7. Влияние температуры прокали образца мусковита с включением биотита на зависимость тангенса угла потерь от температуры при частоте $f=10^6 \text{ Hz}$: 1 — прокалено при 600° , 2 — прокалено при 800°

мость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры хорошо согласуются с результатами определения потери веса при прокаливании. В настоящей работе потери веса при прокаливании мусковита определялись в интервале температур $20 \div 850^\circ$ методом взвешивания на торзионных весах образцов, помещаемых в тигельную печь. Цикл измерения длился 1,5—2 часа.

Для чистого мусковита Колотовского месторождения, как и для мусковита с включением лимонита из Чуйского рудника, получился резкий спад веса образца в интервале температур $700 \div 850^\circ$, в то время как для биотита наблюдалось почти непрерывное спадание веса во всем интервале температур, вплоть до 800° . На меньшую термическую стойкость биотита по сравнению с мусковитом указывает и Лашев [6].

Итак, кристаллизационная вода в чистом мусковите закреплена сильнее, чем в мусковите с включением биотита. Вероятно, поэтому непрокаленный образец чистого мусковита не имеет температурного максимума $\operatorname{tg} \delta$, а непрокаленный образец мусковита с биотитом имеет такой максимум, хотя и размытый.

Структурные изменения мусковита при термической обработке

На наличие изменения атомарной структуры в сторону разрыхления и образования мозаичной структуры мусковита и биотита указывают результаты рентгеновского анализа Вуда [7], Хиднерта и Диксона [8].

В настоящей работе проводился также качественный рентгеновский анализ. Снимались лауэграммы образцов чистого мусковита Колотовского рудника, прокаленных при разных температурах.

Полученные лауэграммы показали, что после прокаливании до 400° заметных изменений структуры слюды не происходит. Намечается лишь незначительное сдвигание точек, что свидетельствует о небольшом повороте атомарных плоскостей. Прокаливание при 600° приводит к более сильному удвоению пятен, постепенно вырождающемуся в элементы астеризма (радиальное расхождение лучей от центра), что говорит о заметной разориентации отдельных кристалликов слюды, т. е. заметном нарушении структуры. Прокаливание при 800° дает на рентгенограмме явление полного астеризма, что можно связать с еще более заметной разориентировкой атомарных плоскостей или, как выражается Вуд, с образованием мозаичной структуры.

Заключение

1. Обнаруженные закономерности в изменении угла диэлектрических потерь в мусковите без включений и с включениями лимонита и биотита могут быть объяснены на основе представлений о количественных и качественных характеристиках молекул кристаллизационной воды и об их ориентации в переменном электрическом поле высокой частоты.

2. В результате термической обработки низкосортного мусковита с включением биотита при $600 \text{—} 800^\circ$ и мусковита с включением лимонита при 400° его диэлектрические свойства улучшаются и он может быть рекомендован в виде порошка для изготовления слюдяных изделий.

В экспериментальной части работы принимали участие студенты Л. М. Дубинина, Г. М. Косяченко и Г. В. Шпатенко.

Сибирский физико-технический институт
при Томском гос. университете
им. В. В. Куйбышева

Цитированная литература

1. Водопьянов К. А., Тр. Сиб. физ.-техн. ин-та, 7, вып. 2 (1947).
2. Водопьянов К. А., ЖТФ, 19, вып. 9 (1949).
3. Водопьянов К. А., ДАН СССР, 84, вып. 5 (1952).
4. Изергин А. П., Тр. Сиб. физ.-техн. ин-та, вып. 32 (1953).
5. Водопьянов К. А., Тр. сиб. физ.-техн. ин-та, вып. 2 (1947).
6. Лашев Е. К., Слюда.— Промстройиздат, 1948.
7. Wood W. A., Proc. Roy. Soc. A, 163, N 913 (1937).
8. Hidnert P., Dickson G., J. Res. Nat. Bur. Standards, 35, N 4 (1945).

К. А. ВОДОПЬЯНОВ и Г. И. ГАЛИБИНА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ПРОСТЫХ И СМЕШАННЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ НА ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЕ

Было найдено [1], что угол потерь щелочно-галогидных кристаллов (NaCl, KCl, KBr и KJ) связан с основными физико-химическими характеристиками этих кристаллов, такими, как энергия кристаллической решетки, температура плавления, энергия активации, теплота образования и т. д. Были исследованы [2] изменения диэлектрических характеристик естественной каменной соли в зависимости от температуры, частоты, отжига, рентгенизации, аддитивного окрашивания, а также диэлектрические характеристики прессованных образцов каменной соли.

На основании всех этих исследований было высказано предположение о механизме потерь в простых щелочно-галогидных кристаллах [1].

Для проверки этого предположения и распространения его на все щелочно-галогидные кристаллы представляло интерес продолжить работу по исследованию диэлектрических потерь в кристаллах, взяв для исследования большее число более разнообразных кристаллов. В настоящей работе проведено исследование диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости ряда простых кристаллов, затем более сложных по структуре кристаллов — твердых растворов нескольких систем и кристаллов с примесями двухвалентных ионов.

Диэлектрические потери в простых щелочно-галогидных кристаллах

Исследуемые кристаллы выращивали из расплава по методу Киропулоса [3] из химически чистых препаратов.

При комнатной температуре на частоте 10^6 Hz был измерен угол потерь в кристаллах: LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, NaBr, CsBr и RbCl. Результаты измерения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Диэлектрические потери в щелочно-галогидных кристаллах

Кристалл	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	$(r_k + r_a)$, Å	Энергия решетки, ккал моль ⁻¹	Температура плавления, °C
LiF	0,45	2,11	242,0	870
NaCl	0,64	2,79	183,5	800
NaBr	0,80	2,94	174,3	740
KCl	0,80	3,14	163,0	770
KBr	1,00	3,29	155,6	730
KJ	1,25	3,53	145,0	686
RbCl	1,15	3,30	155,0	715
CsBr	1,40	3,61	141,0	627

Как видно из таблицы, угол потерь при переходе от одного кристалла к другому изменяется в соответствии с изменением ряда физико-химических характеристик этих кристаллов; угол потерь увеличивается при увеличении расстояния между ионами, а следовательно, при уменьшении

энергии кристалла и его температуры плавления. Закономерному изменению, установленному [4] для физико-химических характеристик, подчиняются и изменения $\operatorname{tg} \delta$.

Для понимания механизма диэлектрических потерь в кристаллах надо знать изменение угла потерь с температурой и частотой. Были получены частотные зависимости угла потерь кристаллов NaCl и KCl в диапазоне частот $3 \cdot 10^5 \div 10^8$ Hz и температурные зависимости угла потерь всех рассматриваемых кристаллов в интервале температур $20 \div 240^\circ$. Угол потерь во всех исследованных кристаллах на частоте 10^6 Hz изменяется

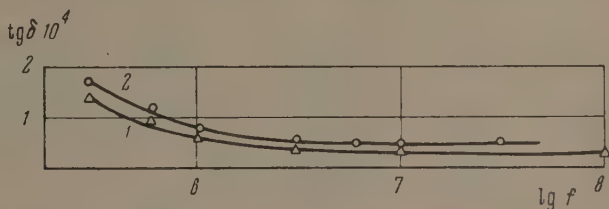


Рис. 1. Зависимость угла диэлектрических потерь от частоты f в кристаллах: 1 — NaCl и 2 — KCl

с повышением температуры одинаково: в большом интервале температур ($20 \div 180^\circ$) угол потерь мало зависит от температуры и лишь при более высоких температурах наблюдается заметный рост угла потерь.

В более широком интервале температур измерения угла потерь были проведены в кристаллах NaCl и KCl. На рис. 2 и 3 — температурные зависимости угла потерь в кристаллах KCl и NaCl, полученные на частоте 10^6 Hz. На графике нанесены результаты, полученные для двух образцов каждого кристалла. Как видно из рисунков, точки для обоих образцов хорошо ложатся на одну кривую.

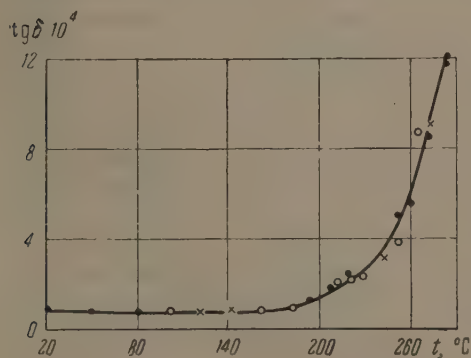


Рис. 2

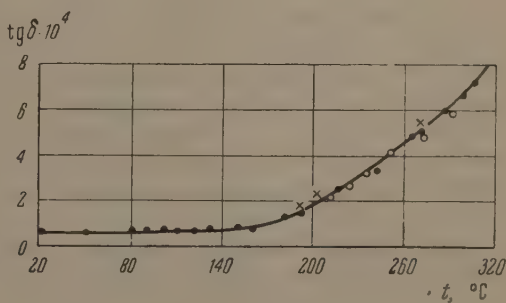


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость угла диэлектрических потерь от температуры на частоте $f = 10^6$ Hz в кристаллах KCl. Точки светлые и черные (два образца) — при возрастании температуры, крестики — при ее убывании

Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для кристалла NaCl

Наблюдается хорошее совпадение прямого и обратного ходов температурной зависимости угла потерь в исследованных образцах.

Так же как и при измерении угла потерь в кристаллах KJ, KBr и CsBr в интервале температур $20 \div 220^\circ$, в температурных зависимостях угла потерь в кристаллах KCl и NaCl в более широком интервале температур ($20 \div 300^\circ$) максимумов $\operatorname{tg} \delta$ на частоте 10^6 Hz обнаружено не было.

Для выяснения роли проводимости в процессе потерь энергии в кристаллах были проведены измерения электропроводности кристаллов KCl и NaCl в области температур $150 \div 300^\circ$. По полученным значениям электропроводности был рассчитан угол потерь, обусловленных проводимостью.

Значения угла потерь, вычисленного по проводимости и непосредственно измеренного, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Углы потерь, измеренные и вычисленные по электропроводности

$t, ^\circ\text{C}$	NaCl		KCl	
	$\text{tg } \delta_{\text{измер}} \cdot 10^{-4}$	$\text{tg } \delta_{\text{вычисл}}$	$\text{tg } \delta_{\text{измер}} \cdot 10^4$	$\text{tg } \delta_{\text{вычисл}}$
100	0,80	$1 \cdot 10^{-6}$	0,90	$1 \cdot 10^{-6}$
150	1,00	$1 \cdot 10^{-6}$	1	$9 \cdot 10^{-5}$
200	1,48	$1 \cdot 10^{-5}$	1,80	$1,34 \cdot 10^{-4}$
240	3,16	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,20	$3,18 \cdot 10^{-4}$
290			20	$1,92 \cdot 10^{-3}$
310	9	$10 \cdot 10^{-4}$		

При температурах до 150° угол потерь, рассчитанный по проводимости, много меньше (на 2—3 порядка) угла потерь, непосредственно измеренного при этих температурах. В области более высоких температур ($200\div 300^\circ$) угол потерь, вычисленный по проводимости, обычно по порядку величины равен углу потерь, непосредственно измеренному. Подобное же соотношение общих потерь и потерь проводимости наблюдалось для аналогичных кристаллов (NaCl, NaBr, CsCl, CsBr) Богородицким и Фридбергом [5].

Такие результаты говорят о том, что в рассматриваемых кристаллах потери энергии не исчерпываются проводимостью, а складываются из потерь проводимости и еще каких-то потерь.

Кроме проводимости, в щелочно-галогидных кристаллах, помещенных в электрическое поле, могут развиваться процессы релаксационные, связанные с перемещением слабо связанных ионов в ограниченных объемах, что также сопровождается затратой энергии.

Предполагая, что потери энергии в щелочно-галогидных кристаллах связаны с потерями за счет проводимости и за счет колебаний слабо связанных ионов, можно следующим образом объяснить полученные температурные и частотные зависимости угла потерь простых щелочно-галогидных кристаллов: потери проводимости при невысоких температурах малы, поэтому мы не наблюдаем характерной для омических потерь экспоненциальной зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры. По мере повышения температуры растет удельный вес проводимости, поэтому в области высоких температур наблюдается резкий рост $\text{tg } \delta$ с температурой. Точно так же и в частотной зависимости — при высоких частотах потери проводимости малы, преобладают релаксационные потери и маскируется зависимость их от частоты. По мере уменьшения частоты потери проводимости становятся заметнее и проявляется возрастание $\text{tg } \delta$ с уменьшением частоты.

Диэлектрические потери в кристаллах твердых растворов

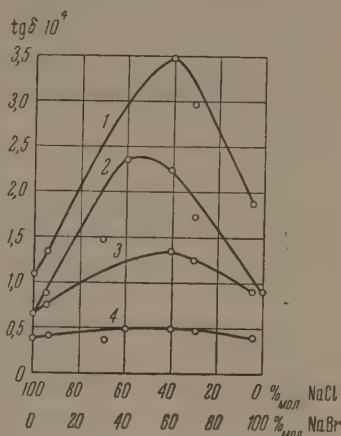
Известно, что при взаимодействии пары щелочно-галогидных солей могут образовываться как твердые растворы, так и эвтектики [6]. Выяснилось, что образование эвтектики или твердого раствора определяется соотношением между постоянными кристаллических решеток взаимодействующих компонентов [4, 6—8].

В данной работе исследованы системы твердых растворов NaCl—NaBr, KCl—KBr, KCl—RbCl, которые известны как наиболее устойчивые твердые растворы.

Проведенный для большинства исследуемых кристаллов рентгеновский анализ показал, что рассматриваемые кристаллы действительно представляют собой твердые растворы.

Измерения угла потерь твердых растворов при комнатной температуре на разных частотах обнаруживают зависимость величины угла потерь от состава твердых растворов (рис. 4). Эти зависимости аналогичны для всех исследованных систем: NaCl — NaBr, KCl — KBr, KCl — RbCl и для исследованной ранее на двух частотах системы KJ — KBr: при изменении состава твердого раствора угол потерь меняется по кривой с максимумом в области примерно равных концентраций компонентов. Величина максимума наибольшая в области низких частот ($3 \cdot 10^5$ Hz) и уменьшается по мере увеличения частоты, так что при частоте 10^7 Hz угол потерь мало зависит от состава твердого раствора. Одновременно с измерением угла потерь были проведены измерения диэлектрической проницаемости твердых растворов. Диэлектрическая прони-

Рис. 4. Зависимость угла потерь от состава твердых растворов для системы NaCl — NaBr на различных частотах: 1 — $5 \cdot 10^5$, 2 — $f = 1 \cdot 10^6$, 3 — $f = 1,5 \cdot 10^6$, 4 — $f = 3 \cdot 10^6$ и $1 \cdot 10^7$ Hz



цаемость для всех исследованных кристаллов почти не меняется с изменением частоты; при изменении состава твердых растворов наблюдается незначительное изменение диэлектрической проницаемости.

Температурные зависимости угла потерь в смешанных кристаллах системы KCl — KBr приведены на рис. 5. Точно так же изменяется с температурой угол потерь в кристаллах твердых растворов других систем щелочно-галогидных солей NaCl — NaBr, KCl — RbCl.

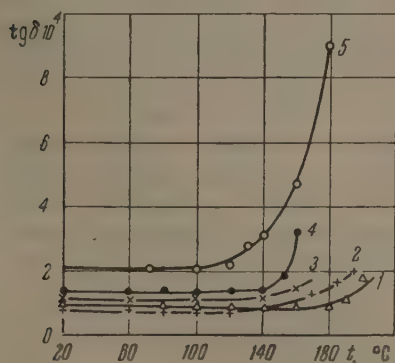


Рис. 5

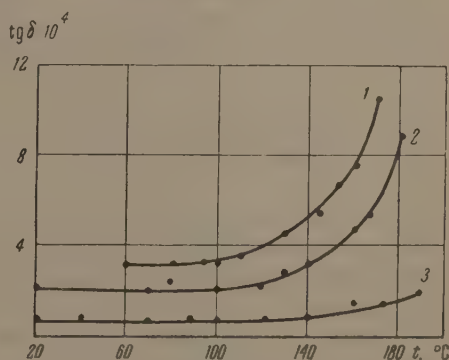


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости угла диэлектрических потерь от температуры на частоте $f = 10^6$ Hz в кристаллах твердых растворов системы KCl — KBr с разным соотношением компонентов: 1 — 100 %_{мол} KCl, 2 — 95 %_{мол} KCl + 5 %_{мол} KBr, 3 — 90 %_{мол} KCl + 10 %_{мол} KBr, 4 — 70 %_{мол} KCl + 30 %_{мол} KBr, 5 — 50 %_{мол} KCl + 50 %_{мол} KBr

Рис. 6. Зависимость угла диэлектрических потерь от температуры для кристалла твердого раствора состава 50 %_{мол} KCl + 50 %_{мол} KBr на различных частотах: 1 — $f = 3 \cdot 10^5$, 2 — $f = 10^6$, 3 — $f = 10^7$ Hz

Как видно из рис. 5, температурные зависимости угла потерь в твердых растворах аналогичны подобным зависимостям угла потерь в соответствующих простых кристаллах исходных компонентов и отличаются от них лишь более ранним заметным возрастанием угла потерь с повышением температуры. Температура, выше которой наблюдается заметное возрастание угла потерь, тем ниже, чем ближе состав твердого раствора к составу

с примерно равным содержанием компонентов. Для кристалла одного состава эта температура тем выше, чем выше частота внешнего электрического поля (рис. 6).

Для выяснения роли проводимости в процессе потерь энергии в исследованных кристаллах, нами были проведены измерения проводимости некоторых твердых растворов.

Угол потерь, рассчитанный по проводимости, при невысоких температурах оказался много меньше непосредственно измеренного при этих температурах угла потерь, а при высоких температурах оба значения примерно равны.

Частотные зависимости угла потерь смешанных кристаллов, так же как и температурные, подобны аналогичным зависимостям угла потерь простых кристаллов исходных компонентов, но отличаются от них лишь более резким возрастанием угла потерь при уменьшении частоты. Ни в частотных, ни в температурных зависимостях угла потерь твердых растворов, как и простых кристаллов, не обнаружено максимумов угла потерь в рассматриваемом интервале частот ($3 \cdot 10^5 \div 10^8$ Hz) и температур ($20 \div 240^\circ$). Все это говорит о том, что механизм потерь при переходе от простых монокристаллов к их твердым растворам не изменяется. В то же время для твердых растворов наблюдается как повышение абсолютного значения угла потерь по сравнению с углом потерь в соответствующих кристаллах исходных компонентов, так и более резкое возрастание угла потерь при уменьшении частоты и увеличении температуры. Спектральным анализом в смешанных кристаллах обнаружены только те примеси, которые есть и в кристаллах исходных компонентов. Поэтому изменения в зависимостях угла потерь смешанных кристаллов от частоты и температуры по сравнению с теми же зависимостями в простых кристаллах следует связать с особенностями структуры смешанных кристаллов.

Кристаллическая решетка твердых растворов характеризуется большим числом микродеформаций [9], возникающих в результате того, что ее узлы заняты ионами с различными ионными радиусами. Число микродеформаций, облегчающих образование дефектов решетки, увеличивается по мере увеличения концентрации второго компонента [10].

Как указывал Френкель [11], наличие искажений кристаллической структуры приводит к уменьшению энергии активации, энергии разрыхления решетки; это вызывает увеличение числа ионов, принимающих участие в проводимости, и увеличение числа слабо связанных ионов, движение которых происходит в ограниченных объемах. Поэтому понятно увеличение проводимости и потерь в смешанных кристаллах. То, что потери проводимости при комнатных температурах малы, но все же наблюдается зависимость угла потерь от состава твердых растворов, говорит о том, что в смешанных кристаллах заметно увеличилось число слабо связанных ионов, обуславливающих релаксационные процессы. В то же время более ранний резкий рост угла потерь при увеличении температуры и при уменьшении частоты связан с увеличением удельного веса потерь проводимости в общих потерях энергии.

Следовательно, механизм потерь в простых и смешанных кристаллах одинаков. Увеличение угла потерь в смешанных кристаллах и более заметная зависимость от температуры и частоты связаны с особенностями структуры этих кристаллов. Следует отметить, что подобные же зависимости получены для угла потерь твердых растворов материалов керамического типа [12].

Диэлектрические потери в кристаллах с примесями

Известно, что малые примеси сильно изменяют механические характеристики кристаллов [13]. Под влиянием примесей значительно изменяется проводимость кристаллов [14]. Изменение диэлектрических потерь при

введении примеси рассматривалось в основном в диапазоне частот $10^1 \div \div 10^5$ Hz [15, 16]. Систематические исследования влияния примеси на диэлектрические свойства кристаллов в области высоких частот не проводились. В данном разделе рассматривается вопрос о влиянии малых примесей ($< 2\%$ мол) CaCl_2 , BaCl_2 и MgCl_2 на диэлектрические свойства кристаллов KCl и NaCl .

Кристаллы с примесями выращивались из расплава. Концентрация примеси определялась методом количественного химического анализа [17].

Состав исследованных кристаллов и величина угла потерь в них при комнатной температуре на частоте 10^6 Hz приведены в табл. 3.

Таблица 3

Углы потерь в кристаллах KCl и NaCl с небольшими примесями CaCl_2 , BaCl_2 или MgCl_2

Состав кристалла	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	Состав кристалла	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$
KCl	0,84	$\text{KCl} + 0,59\%_{\text{мол}} \text{BaCl}_2$	2,32
$\text{KCl} + 0,003\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$	0,84	$\text{KCl} + 0,03\%_{\text{мол}} \text{MgCl}_2$	0,84
$\text{KCl} + 0,03\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$	0,90	$\text{KCl} + 0,13\%_{\text{мол}} \text{MgCl}_2$	0,89
$\text{KCl} + 0,11\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$	1,10	$\text{KCl} + 0,55\%_{\text{мол}} \text{MgCl}_2$	1,79
$\text{KCl} + 0,40\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$	7,25	NaCl	0,64
$\text{KCl} + 0,85\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$	14,5	$\text{NaCl} + 0,03\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$	0,64
$\text{KCl} + 0,99\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$	23,1	$\text{NaCl} + 0,10\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$	1,20
$\text{KCl} + 0,12\%_{\text{мол}} \text{BaCl}_2$	0,88	$\text{NaCl} + 1,60\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$	2,30
$\text{KCl} + 0,4\%_{\text{мол}} \text{BaCl}_2$	1,68		

Концентрация CaCl_2 в кристаллах с примесями сотых и тысячных долей процента химическим анализом не определялась; приведенные в таблице значения взяты по данным синтеза (указывается то количество примеси, которое вводилось в расплав). Угол потерь в кристаллах NaCl

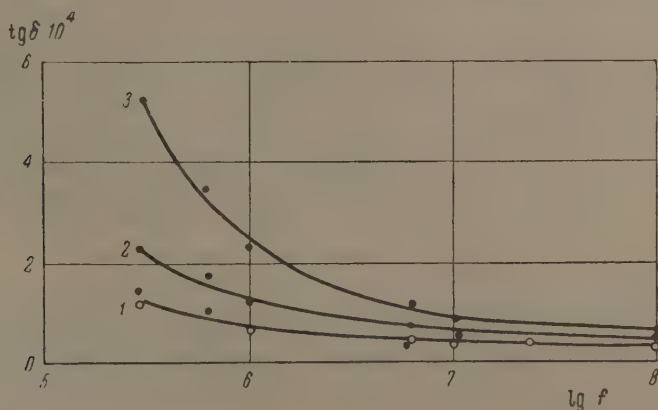


Рис. 7. Зависимость угла диэлектрических потерь от частоты в кристаллах NaCl с примесью CaCl_2 в разной концентрации: 1 — NaCl , 2 — $\text{NaCl} + 0,10\%$ мол CaCl_2 , 3 — $\text{NaCl} + 1,6\%$ мол CaCl_2

с примесями CaCl_2 измерен в диапазоне частот $3 \cdot 10^5 \div 10^8$ Hz, а для всех остальных кристаллов — в диапазоне $3 \cdot 10^5 \div 10^7$ Hz. На рис. 7 представлены частотные зависимости угла потерь кристаллов NaCl , содержащих примесь CaCl_2 . Кривые, характеризующие изменение с частотой величины угла потерь кристаллов с разной концентрацией примесей, подобны для всех исследованных кристаллов.

Анализируя данные табл. 3 и частотные зависимости угла потерь рассматриваемых кристаллов, можно отметить следующее: 1) наибольшее изменение угла потерь в кристаллах KCl вызывает примесь CaCl_2 ; 2) все примеси увеличивают потери в рассматриваемых кристаллах по мере уменьшения частоты; 3) примеси в количестве тысячных и сотых долей молекулярного процента почти не изменяют величины угла потерь при комнатной температуре.

Мы не обнаружили изменения диэлектрической проницаемости у всех исследуемых кристаллов при введении примесей BaCl_2 , MgCl_2 и CaCl_2 всех концентраций, кроме кристалла $\text{KCl} + 0,99\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$, диэлектрическая проницаемость которого (6,0) выше диэлектрической проницаемости кристалла KCl (4,8).

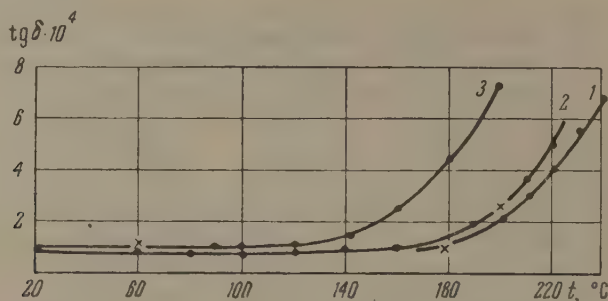
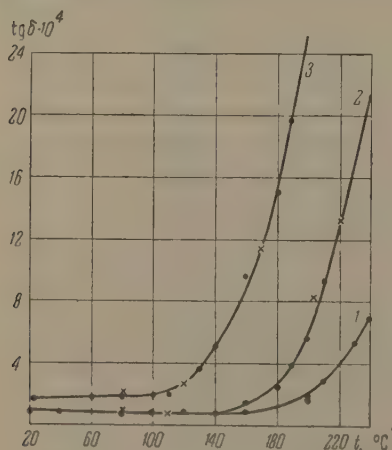


Рис. 8. Зависимость угла диэлектрических потерь на частоте $f = 10^6$ Hz от температуры в кристаллах KCl с примесью CaCl_2 в разной концентрации: 1 — KCl, 2 — $\text{KCl} + 0,003\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$, 3 — $\text{KCl} + 0,03\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$

Для выяснения механизма потерь в кристаллах с примесями было проведено измерение угла потерь кристаллов при повышении температуры. На рис. 8 и 9 приводятся типичные температурные зависимости $\text{tg} \delta$ кристаллов с различной концентрацией примесей при частоте 10^6 Hz. Если примеси в количестве сотых долей процента не изменяют абсолютного



значения угла потерь кристаллов при комнатной температуре, то содержание сотых долей процента примеси заметно влияет на зависимость $\text{tg} \delta$ кристаллов от температуры (рис. 8). Подобные зависимости получены для кристаллов KCl с малым содержанием примеси CaCl_2 , а также для кристаллов $\text{KCl} + 0,03\%_{\text{мол}} \text{MgCl}_2$ и $\text{NaCl} + 0,03\%_{\text{мол}} \text{CaCl}_2$.

Рис. 9. Зависимость угла диэлектрических потерь на частоте $f = 10^6$ Hz от температуры в кристаллах KCl с примесью BaCl_2 в разной концентрации: 1 — KCl, 2 — $\text{KCl} + 0,12\%_{\text{мол}} \text{BaCl}_2$, 3 — $\text{KCl} + 0,40\%_{\text{мол}} \text{BaCl}_2$

Таким образом, малое содержание примеси, которое при комнатных температурах не изменяет угла потерь кристаллов, очень сильно изменяет величину угла потерь при повышенных температурах.

Примесь BaCl_2 (рис. 9), а также примесь MgCl_2 к кристаллам KCl порядка десятой доли процента тоже почти не изменяют величины угла потерь при комнатной температуре, но аналогично рассмотренным выше примесям значительно изменяют $\text{tg} \delta$ при высоких температурах.

Как видно из приведенных графиков, температурные зависимости угла потерь кристаллов с примесями аналогичны подобным зависимостям

простых кристаллов, но характеризуются более резким возрастанием угла потерь с температурой. Температура, с которой начинается резкое увеличение $\operatorname{tg}\delta$, тем ниже, чем больше концентрация примеси (для данного сорта примеси). В то же время для кристалла определенного состава эта температура зависит от частоты: при уменьшении частоты резкий рост $\operatorname{tg}\delta$ наблюдается при более низкой температуре.

Все зависимости $\operatorname{tg}\delta$ от температуры и частоты у исследованных кристаллов аналогичны подобным зависимостям у простых кристаллов, но отличаются более резким возрастанием $\operatorname{tg}\delta$ при уменьшении частоты или увеличении температуры. Следовательно, механизм потерь как в простых кристаллах, так и в кристаллах с примесями одинаков. Увеличение угла потерь у кристалла при введении примесей объясняется тем, что примесь искажает кристаллическую решетку, вызывает большие нарушения периодического потенциального поля в кристалле, что создает условия для увеличения числа ионов, участвующих в проводимости и движущихся в ограниченных объемах кристаллической решетки. Естественно, что чем больше концентрация примеси, тем сильнее искажается решетка основного вещества, тем больше число слабо связанных ионов и ионов, участвующих в проводимости, тем больше угол потерь в кристалле.

Как уже отмечалось, наибольшее влияние на величину угла потерь у кристаллов KCl оказывает примесь CaCl_2 . Подобным образом влияют рассмотренные примеси и на механические свойства простых кристаллов: наибольшее влияние оказывают примеси — CaCl_2 и PbCl_2 , гораздо меньшее — BaCl_2 и MgCl_2 [13].

Выводы

1. Угол потерь у простых кристаллов изменяется при переходе от одного кристалла к другому в полном соответствии с изменением всех физико-химических характеристик этих кристаллов.

2. Потери в простых кристаллах, в кристаллах — твердых растворах и в кристаллах с примесями CaCl_2 , BaCl_2 и MgCl_2 складываются из потерь релаксационных и омических, которые проявляются по мере уменьшения частоты и повышения температуры.

3. Примеси тем значительнее изменяют величину угла потерь у кристаллов, чем меньше частота и выше температура.

4. Малое содержание примеси — порядка сотых долей молекулярного процента (по синтезу) — очень заметно изменяет температурный ход $\operatorname{tg}\delta$, значительно увеличивая угол потерь при высоких температурах.

Сибирский Физико-технический институт
при Томском гос. университете
им. В. В. Куйбышева

Цитированная литература

1. Воробьев А. А., Водоцьянов К. А., Докл. АН СССР, 94, 3 (1954).
2. Кривов М. А., Тр. Сиб. физ.-техн. ин-та, вып. 27 (1949) и вып. 35 (1956).
3. Кузнецов В. Д., Кристаллы и кристаллизация.— ГТТИ, 1954.
4. Унжаков Г. М., Докл. АН СССР, 90, 1 (1953).
5. Богородицкий Н. П., Фридберг И. П., ЖТФ, 24, вып. 7 (1954).
6. Курнаков Н. С., Жемчужный С. Д., Собрание избранных трудов академика Курнакова, т. 1, стр. 186.— Изд. АН СССР, 1939.
7. Tobolsky A., J. Chem. Phys., 10, 3 (1942).
8. Радищев В. П., ЖФХ, 4 (1935).
9. Wasastjerna I. A., Phys. Rev., 55, 10 (1939).
10. Miessner G., Z. Physik, 134, 576 (1953); 134, 606 (1953).
11. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкости.— Изд. АН СССР, 1945.
12. Августинник А. И., Анцелевич Н. С., ЖФХ, 27, вып. 7 (1953).
13. Кузнецов В. Д., Физика твердого тела, т. II.— Изд. Красное знамя, Томск, 1941.
14. Lehfeld W., Z. Physik, 85, 717 (1933).
15. Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., 16, 10 (1948).
16. Naven, J. Chem. Phys., 18, 7 (1950).
17. Алексеевский Е. В. и др., Количественный анализ.— Госхимиздат, 1948.

Б. Н. МАЦОНАШВИЛИ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ**Введение**

До недавнего времени считалось, что природа диэлектрических потерь щелочно-галогидных кристаллов достаточно ясна. Так, в работе Богородицкого и Малышева [1] и других было показано, что в кристаллах типа NaCl диэлектрические потери имеют омический характер.

Однако в 1948 г. появилась работа Брикенриджа [2], в которой он утверждал, что на графике температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (при $f = \text{const}$) «беспримесных» щелочно-галогидных кристаллов, подвергшихся резкой закалке, наблюдается релаксационный максимум. У кристаллов с примесями Брикенридж [3] обнаружил несколько дополнительных максимумов. Наличие максимумов у «чистых» кристаллов он пытался объяснить реориентацией «пар», состоящих из противоположных вакансий, а появление дополнительных максимумов — реориентацией комплексов, состоящих из двухвалентных примесных ионов и катионных вакансий. Работа Брикенриджа страдала многими недостатками: изучение диэлектрических потерь он проводил в атмосферных условиях и лишь в области низких частот ему не удалось проследить сдвиги релаксационных максимумов и т. д. Однако результаты Брикенриджа имели существенное значение, и многие исследователи попытались их воспроизвести. Насколько нам известно, до сих пор это не сделано.

В 1953 г. Хэвину [4] удалось наблюдать релаксационный максимум на частотной кривой $\operatorname{tg} \delta$ (при постоянной температуре) в области низких частот для кристаллов NaCl с двухвалентными примесными ионами. Наличие этого максимума он приписал реориентации комплексов, состоящих из двухвалентных ионов и вакансий. Хэвин не смог обнаружить релаксационные максимумы на температурных кривых $\operatorname{tg} \delta$. Однако, в отличие от Брикенриджа, он проследил закономерные сдвиги наблюдаемых релаксационных максимумов. Результаты Хэвина были впоследствии воспроизведены другими исследователями [5—10]. Экспериментальные результаты Хэвина теоретически объяснил Лидиард [11]; он показал, что наличие комплексов двухвалентных примесных ионов и вакансий может обуславливать появление лишь одного релаксационного максимума на кривой $\operatorname{tg} \delta$.

Из изложенного видно, что до сих пор еще нет надежных экспериментальных данных, подтверждающих наличие релаксационных потерь в «беспримесных» кристаллах, а также не ясен вопрос, сколько релаксационных максимумов имеется на кривых $\operatorname{tg} \delta$ примесных кристаллов. Не ясен механизм дополнительных релаксационных максимумов (если они действительно имеются) на кривых $\operatorname{tg} \delta$ примесных кристаллов. Необходимо также выяснить вопрос, во всех ли щелочно-галогидных кристаллах имеются релаксационные потери (в частности, представляет интерес изучение релаксационных потерь для «чистых» и примесных изоморфных кристаллов).

Основной целью настоящей работы являлось определить характер диэлектрических потерь щелочно-галогидных кристаллов и тщательно изучить природу релаксационных потерь и факторы, влияющие на них. Чтобы полностью устранить всякого рода сомнения, мы поставили себе задачу проследить температурные и частотные сдвиги релаксационных максимумов в широкой области частот и температур. В отличие от предыдущих исследований диэлектрические потери были нами изучены в вакууме, частотные и температурные кривые $\operatorname{tg} \delta$ и электропроводности γ были получены для одних и тех же образцов.

Экспериментальная часть

Выращивание и изготовление образцов

Методом Киропулоса нами были выращены монокристаллы NaCl , KCl , KBr , KJ , CsBr и изоморфные кристаллы KCl-KBr с различными концентрациями компонентов без примесей и с примесями Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , вводимыми в различных концентрациях. Выращивание производилось в различных тиглях (фарфоровых, глазурованных, шамотных, корундовых, кварцевых) с тем, чтобы выяснить возможное влияние материала тигля на свойства кристаллов. Температурный режим выращивания монокристаллов изменялся в широких пределах. Помимо выращенных нами кристаллов, мы исследовали также монокристаллы LiF , LiF(In) , KPC-5 и естественные кристаллы NaCl .

Из выращенных монокристаллов при помощи «нитяной пилы», смазываемой проточной теплой водой, «выпиливались» заготовки образцов толщиной $2,5 \div 3$ мм, которым придавалась форма дисков; дальнейшая их шлифовка и полировка производилась тщательно обезвоженным спиртом. Толщина дисков была порядка $0,26 \div 1$ мм (иногда несколько больше), площадь $15 \div 20$ см². Обработка плоскопараллельных дисков проводилась с достаточной точностью (допуск «на клин» не превышал $1-2 \mu$).

Большие затруднения возникали при обработке тонких изоморфных кристаллов KCl-KBr и кристаллов с большим содержанием примеси таллия: при малейших следах влаги кристаллы трескались по плоскостям спайности.

Обрабатывать образцы большей толщины значительно легче, но для надежных измерений требовались образцы с возможно большей емкостью. Кроме того, толстые образцы в вакууме приходится нагревать значительно дольше и это усложняет изучение температурной зависимости.

Исследованные образцы не имели заметных внутренних напряжений (это проверялось при помощи скрещенных поляроидов) и были прозрачны.

Нанесение электродов

Нами были проверены различные способы нанесения электродов: серебрение и платинирование путем вжигания пасты, приклеивание фольги, покрытие аквадагом, вакуумное напыление (серебра, золота, алюминия). Этими методами могут наноситься электроды на не очень гигроскопические образцы (LiF , KCl , NaCl). Оказалось, что наименьшие диэлектрические потери наблюдаются у серебряных образцов, если при этом исключены факторы, загрязняющие образец, и влияние влаги. Для кристаллов NaCl вначале мы применяли метод Богородицкого и Малышева [1]: торцы образца серебрились, причем образец нагревался до 200° , и боковые поверхности его перед охлаждением покрывались тонкой пленкой парафина, предотвращая до соответствующей температуры. Однако в дальнейшем мы отказались от этого метода.

Иногда в качестве электродов пользуются ртутными электродами и легкоплавкими сплавами (при высоких температурах). Однако при прецизионных измерениях этот метод страдает тем недостатком, что контактные сопротивления велики, и при высоких температурах исследуемый кристалл может реагировать с материалом электродов (как показал

Арцыбышев [12], щелочно-галогидные кристаллы при достаточно высоких температурах реагируют почти со всеми металлами, за исключением химически чистого железа и платины). Поэтому при изучении ϵ , $\operatorname{tg}\delta$ и γ в вакууме мы пользовались наиболее совершенным, по нашему мнению, методом — методом так называемого «оптического» контакта. Точно обработанные образцы зажимались между электродами соответствующей формы. Electroды были изготовлены из химически чистого железа. Полировка электродов производилась до зеркальной поверхности, при этом допуск «на клин» не превышал 1—2 μ . Перед измерениями электроды обычно прогревались в вакууме для очистки поверхности и после измерений находились все время в вакууме. Плоскости электродов при равномерном и медленном изменении температуры хорошо сохранялись.

Тщательная проверка показала, что величина $\operatorname{tg}\delta$ (а также γ) у образцов, измеренных таким способом, такая же, как и у посеребренных образцов. Иногда значения $\operatorname{tg}\delta$ у последних были несколько выше, что можно объяснить загрязнением кристалла при серебрении. Значения $\operatorname{tg}\delta$ у шлифованных и полированных кристаллов оказались равными друг другу и не зависящими от толщины и площади образца.

Аппаратура для измерений

Измерения частотных и температурных зависимостей ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ проводились на звуковом мосте 716-B и на Q -метре (фирмы Boonton) с хорошо стабилизированным напряжением. Кристаллы LiF и KCl изучались в области частот $10^2 \div 10^7$ Hz в температурном интервале $-170^\circ \div +330^\circ$ в атмосферных условиях. Все остальные кристаллы, а также кристаллы LiF и KCl изучались в области $10^2 \div 10^6$ Hz при температурах $-140^\circ \div +550^\circ$ в вакууме. Частотные и температурные характеристики ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ в вакууме снимались для одних и тех же образцов в идентичных условиях. Для более точного измерения угла диэлектрических потерь при комнатной температуре была сконструирована специальная установка*, позволяющая измерять малые значения $\operatorname{tg}\delta$ в области частот порядка 10^7 Hz методом замещения эквивалентного сопротивления в атмосферных условиях (проволочные эталонные сопротивления из платины и серебра измерялись с большой точностью методом двойного моста Томсона). Значения $\operatorname{tg}\delta$ некоторых образцов NaCl и KCl были измерены при $f = 10^{10}$ Hz на резонаторной установке в области температур $20^\circ \div 125^\circ$.

Измерения электропроводности при постоянном напряжении проводились в вакууме по отклонению зеркального гальванометра.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Было установлено, что значения $\operatorname{tg}\delta$ гигроскопических образцов мало зависят от давления в эвакуируемой системе ($10^{-3} \div 10^{-5}$ мм рт. ст.), но резко зависят от следов влаги. Некоторое влияние на значения $\operatorname{tg}\delta$ оказывают также и пары масла и всякого рода загрязнения поверхности кристалла. Поэтому при измерениях в вакууме проводилось вымораживание следов влаги и паров масла. На рис. 1 и 2 значения $\operatorname{tg}\delta$ при различных температурах, приводимые другими авторами, сравниваются со значениями, полученными нами в вакууме. Можно видеть, что значения $\operatorname{tg}\delta$ гигроскопических образцов в атмосферных условиях резко завышены при температурах до 200° в области частот до 10^6 Hz.

У всех «беспримесных» кристаллов (а также у кристаллов KPC-5), не подвергшихся какой-либо дополнительной термообработке после выращивания, на кривой $\operatorname{tg}\delta$ был обнаружен, как правило, один релакса-

* Выполнение, монтаж и наладка первой такой установки в лаборатории произведены Д. Г. Лебедевым.

ционный максимум (рис. 2—4). При повторных измерениях образцов в вакууме при температурах $-140 \div +300^\circ$ значения $\operatorname{tg} \delta$ хорошо воспроизводились (в пределах ошибок измерения). Значения $\operatorname{tg} \delta$ (а также и γ)

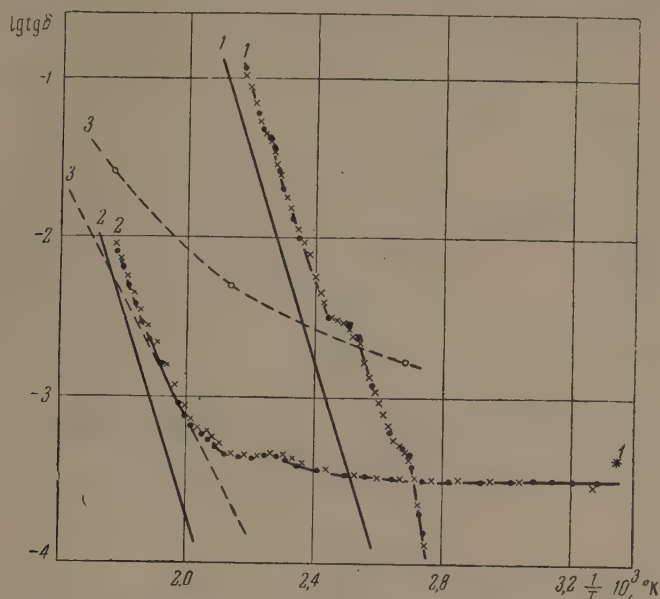


Рис. 1. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры у кристаллов CsBr на частоте: 1 — $f = 1$ kHz и 2 — $f = 750$ kHz (по нашим данным, в вакууме), 3 — $f = 1$ MHz (по данным П. Н. Богородицкого, в атмосфере). Точки — прямой ход, крестики — обратный ход. Звездочкой отмечено соответствующее значение $\lg \operatorname{tg} \delta$ кристалла до откачки. Прямые дают ту же зависимость, что и соответствующие кривые, но вычисленную по проводимости, измеренной на постоянном напряжении

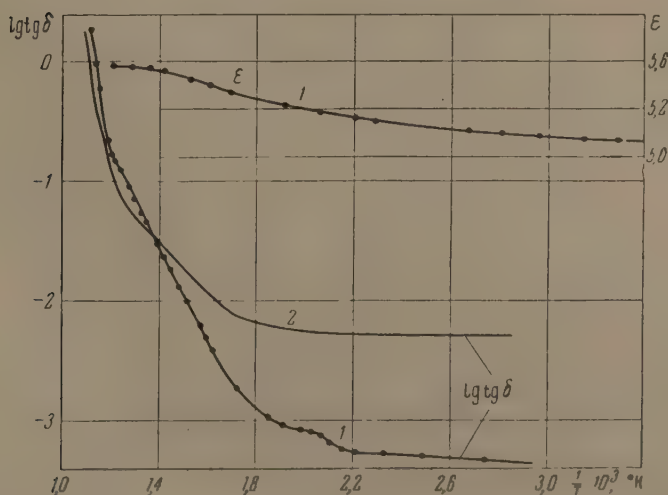


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ от температуры у кристаллов KCl: 1 — $f = 750$ kHz (по нашим измерениям, в вакууме), 2 — $f = 3$ MHz (по данным Сюйта, в атмосфере)

разных образцов, полученных из одного и того же монокристалла, иногда различались. Это, видимо, обусловлено неравномерным распределением примесей по высоте кристалла. Особенно резкие различия значений $\operatorname{tg} \delta$

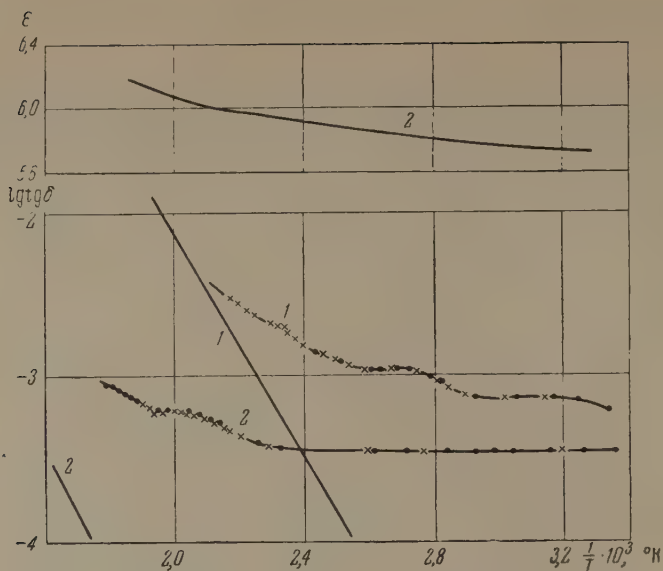


Рис. 3. Зависимость $\lg \delta$ и ϵ от температуры у кристаллов NaCl: 1 — $f = 1$ kHz, 2 — $f = 850$ kHz. Обозначения те же, что на рис. 1

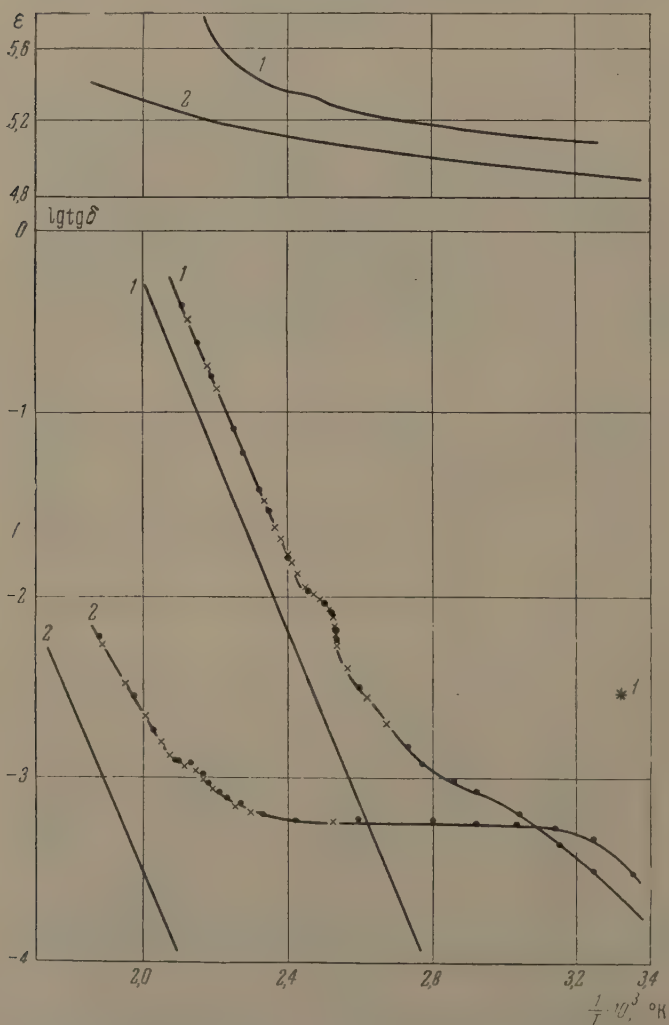


Рис. 4. Зависимость $\lg \delta$ и ϵ от температуры у кристаллов KBr: 1 — $f = 1$ kHz, 2 — $f = 950$ kHz. Обозначения те же, что на рис. 1

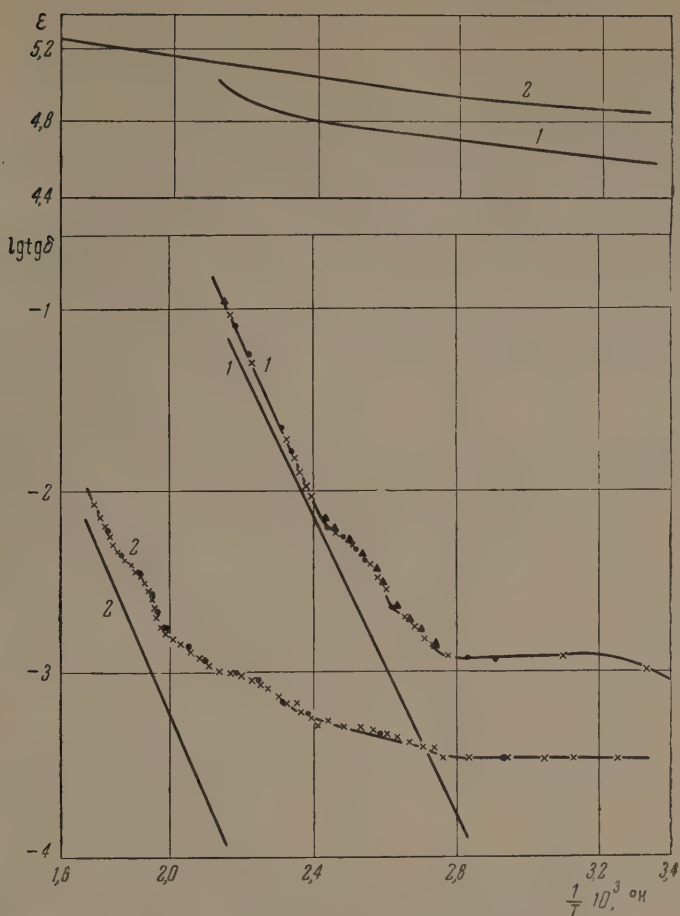


Рис. 5. Зависимость $\text{tg} \delta$ и ϵ от температуры у кристалла KCl (выращенного в кварцевом тигле): 1 — $f = 1$ kHz, 2 — $f = 850$ kHz. Обозначения те же, что и на рис. 1 (треугольники — повторный прямой ход)

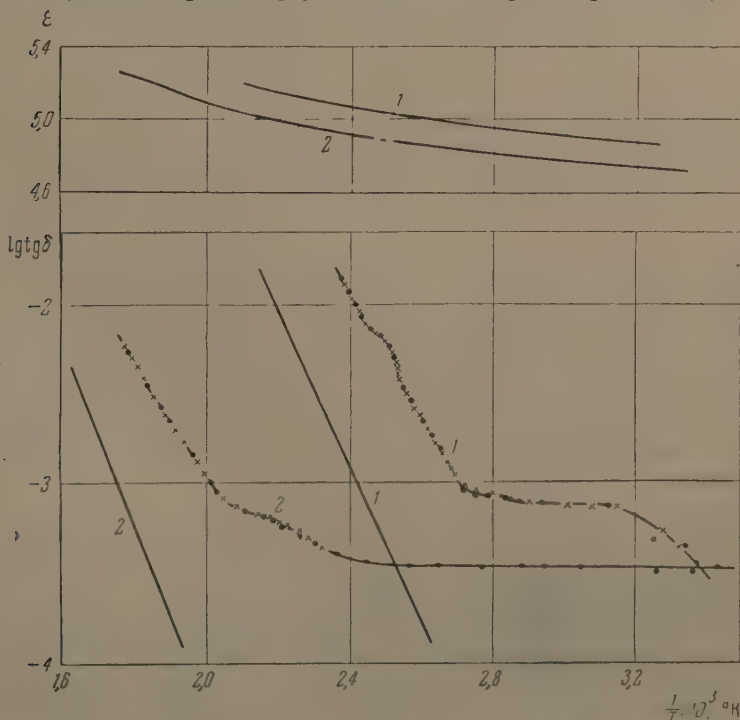


Рис. 6. Зависимость $\text{tg} \delta$ и ϵ от температуры у кристаллов состава 180 г KCl + 1 г CuJ: 1 — $f = 1$ kHz, 2 — $f = 850$ kHz. Обозначения те же, что и на рис. 1

(а также γ) наблюдаются у образцов, полученных из монокристаллов, выращенных из одного и того же материала, но в различных тиглях. Так, например, на кривой $\operatorname{tg} \delta$ кристаллов KCl, выращенных в кварцевом тигле, наблюдается дополнительный слабо выраженный максимум за счет возможного проникновения примесей из тигля (рис. 5).

На кривых $\operatorname{tg} \delta$ всех примесных кристаллов появляются дополнительные релаксационные максимумы. (В качестве примера приведены рис. 6—11.)

Для многих видов кристаллов нам удалось проследить температурно-частотные сдвиги всех релаксационных максимумов. Для некоторых кри-

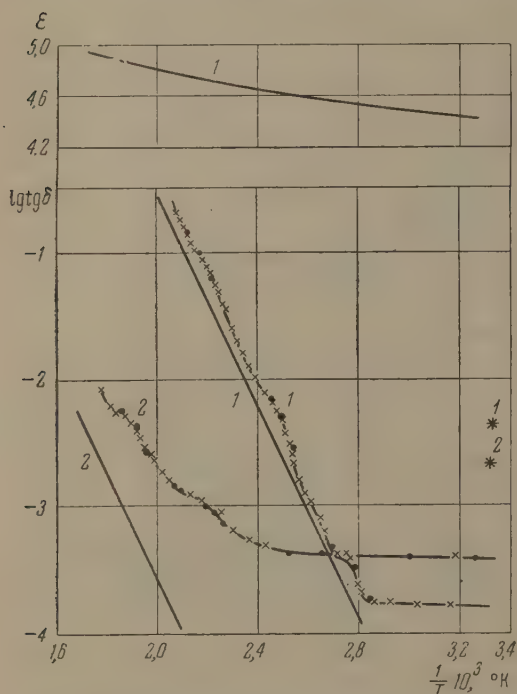


Рис. 7. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ от температуры у кристаллов состава 270 г KBr + 1 г PbJ₂: 1 — $f = 1$ kHz, 2 — $f = 1$ MHz. Обозначения те же, что и на рис. 1

при температурах $+20 \div -170^\circ$ не превышает значения $\operatorname{tg} \delta$ при комнатной температуре. В противоречии с этим находятся результаты измерений Брикенриджа, получившего для йодистых соединений, являющихся весьма гигроскопичными, явно завышенные (до 3-х порядков) значения $\operatorname{tg} \delta$.

Из семейства частотных и температурных кривых $\operatorname{tg} \delta$ обычными методами [13] были рассчитаны энергии активации релаксирующих групп $U_{\text{рел}}$ и время релаксации τ . Результаты вычислений для некоторых кристаллов приведены в табл. 1.

Значения $U_{\text{рел}}$ для различных монокристаллов лежат в пределах 0,7—1 eV. $U_{\text{рел}}$ можно рассчитать и по одной кривой температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$, если известна частота собственных колебаний ионов (или ее можно приближенно оценить).

Анализ экспериментальных результатов показывает, что у изученных кристаллов $U_{\text{рел}}$ определенные таким образом, составляют около 0,5—0,8 eV. Из обработки экспериментальных данных следует, что $U_{\text{рел}}$, найденное для одного и того же комплекса по двум кривым температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$, различно: при вычислении по кривой $\operatorname{tg} \delta$,

сталлов этого сделать не удалось, так как получаемого на имеющейся аппаратуре интервала частот и температур оказалось недостаточно. Большинство релаксационных максимумов наблюдается в области температур, где значения $\operatorname{tg} \delta$ порядка $10^{-3} \div 10^{-1}$. Такие потери на Q -метре и звуковом мосте можно измерять достаточно точно.

Следует отметить, что измерять точно значения $\operatorname{tg} \delta$ при $f \approx 10^6$ Hz в области температур ниже $\sim 150^\circ$ при помощи Q -метра в некоторых случаях нельзя, так как потери образцов в этом случае оказываются ниже предела чувствительности Q -метра ($2 \div 3 \cdot 10^{-4}$). Поэтому в этой области температур кривые $\operatorname{tg} \delta$, полученные на Q -метре, имеют кажущееся «плато». Нам не удалось также точно измерить значения $\operatorname{tg} \delta$ в области низких температур (до -170°). Однако из результатов наших измерений в вакууме видно, что величина $\operatorname{tg} \delta$ для всех исследованных нами кристаллов

Таблица 1

Постоянные времени релаксации τ и энергии активации релаксирующих групп $U_{\text{рел}}$, вычисленные по a — температурным и b — частотным зависимостям $\text{tg } \delta$. Энергии активации U_{γ} тех же образцов, вычисленные по остаточной проводимости

 a

№ п/п	Кристаллы	Частота кГц	Максимум $\text{tg } \delta$ при $T^{\circ}\text{K}$	τ , сек	$U_{\text{рел}}$, eV	U_{γ} , eV
1	LiF	1	318	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,806	1,195
		160	384	$1 \cdot 10^{-6}$		
2	NaCl (естеств.)	1	366	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,835	1,07
		800	489	$1,98 \cdot 10^{-7}$		
3	KCl	1	351	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,814	0,96
		3000	471	$5,3 \cdot 10^{-8}$		
4	CsBr	1	376 400 446	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,33	0,98
		900	448 484	$1,77 \cdot 10^{-7}$	1,35	

 b

№ п/п	Кристаллы	Максимум $\text{tg } \delta$ при частоте, Hz	Температура, $T^{\circ}\text{K}$	τ , сек	$U_{\text{рел}}$, eV	U_{γ} , eV
1	LiF	40 2000	335	$2,5 \cdot 10^{-8}$ $7,94 \cdot 10^{-4}$	0,69 0,39	1,195
		450 12000	373	$3,54 \cdot 10^{-4}$ $1,32 \cdot 10^{-1}$		
2	NaCl (естеств.)	120	407	$1,32 \cdot 10^{-8}$	0,68	1,07
		500	438	$3,23 \cdot 10^{-4}$	0,87	
		1500	457	$1,06 \cdot 10^{-4}$	0,85	
3	KCl (после термообработки)	100 800	419	$1,59 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-4}$	0,8 0,67	0,855
		650 3800	460	$2,45 \cdot 10^{-4}$ $4,2 \cdot 10^{-5}$		
4	CsBr	20 200	413	$7,94 \cdot 10^{-4}$ $7,94 \cdot 10^{-3}$	1,33	0,98
		600 5000	453	$2,65 \cdot 10^{-3}$ $3,19 \cdot 10^{-5}$	1,26	

соответствующей большей частоте (а следовательно, и более высокой температуре), получается меньшее значение $U_{\text{рел}}$. Это можно объяснить температурной зависимостью энергии активации комплексов.

Интересно отметить, что учет температурной зависимости $U_{\text{рел}}$ позволяет объяснить также тот наблюдаемый на опыте факт, что полуширина релаксационных максимумов на кривых температурной зависимости $\text{tg } \delta$

(в отличие от полуширины максимумов на кривых частотной зависимости $\text{tg } \delta$) меньше, чем это следует из общей теории релаксационных потерь.

Для LiF и KCl мы сравнили значения $U_{\text{рел}}$, полученные из разных пар семейства кривых $\text{tg } \delta$. Они совпадают с точностью $\pm 0,1$ eV. В табл. 1 приведены также значения U_{γ} — энергии активации, вычисленные по проводимости этих же самых образцов*. Вычисления показывают, что концентрации релаксирующих групп — порядка 10^{17} см $^{-3}$, а концентрация дефектов, определяющая проводимость N , примерно на один-два порядка меньше (N , рассчитанная по $\text{tg } \delta$ при 1 kHz, будет $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$).

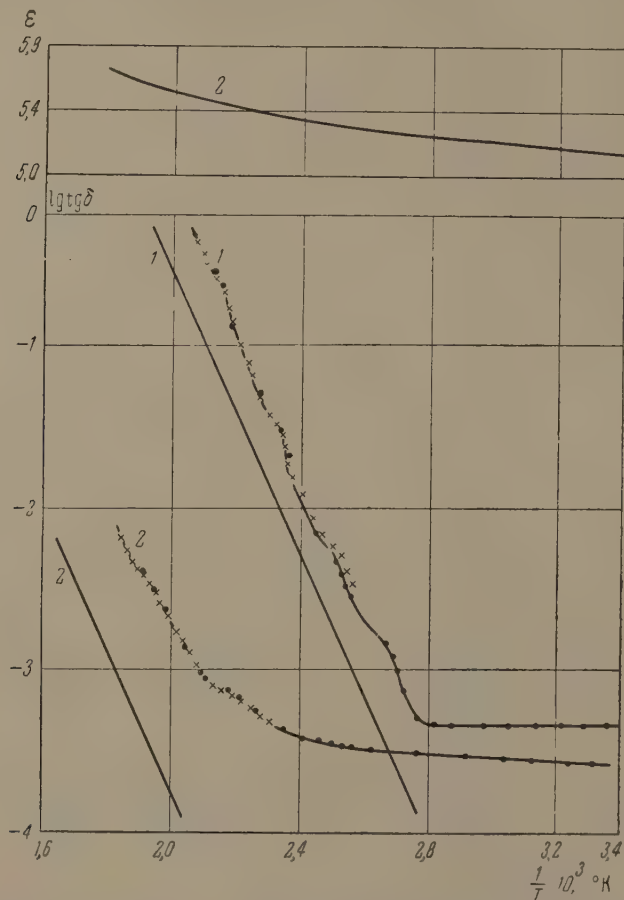


Рис. 8. Зависимость $\text{tg } \delta$ и ϵ от температуры у кристаллов состава 260 г KBr + 2 г TlJ: 1 — $f = 1$ kHz, 2 — $f = 950$ kHz. Обозначения те же, что и на рис. 1

Нами было проверено влияние термообработки вблизи температуры плавления на величину угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и на величину проводимости γ для некоторых кристаллов. На рис. 12 приведены значения $\text{tg } \delta$ и γ для одного и та же образца кристалла KCl до и после термообработки. При термообработке образцы выдерживались 2 час при 735° , в течение 1 час охлаждались до 500° и затем медленно охлаждались до комнатной температуры. Видно, что значения $\text{tg } \delta$ и γ (показаны значения $\text{tg } \delta$, вычисленные по γ) заметно понижаются после термообработки; при этом релаксационные максимумы диэлектрических потерь, появляющиеся в прежней области температур, сглаживаются.

* «Истинные значения» U_{γ} можно найти по данным «начальной» проводимости или же по наклону графика $\text{tg } \delta$ в области высоких температур при высокой частоте.

Понижение значений $\operatorname{tg} \delta$ и γ , а также сглаживание релаксационных максимумов можно объяснить уменьшением плотности вакансий при термообработке (структура становится более упорядоченной). Соотношение измеренных и вычисленных (по проводимости) значений $\operatorname{tg} \delta$ в общем сохраняется.

Из анализа полученных результатов видно, что $\operatorname{tg} \delta$ и γ у изоморфных кристаллов KCl-KBr того же порядка, что и у простых кристаллов (см., например, рис. 9). Величина $\operatorname{tg} \delta$ и γ у кристаллов с примесями таллия сильно понижается.

Из анализа полученных нами данных (рис. 13) следует, что для многих кристаллов выполняется соотношение: $TK\varepsilon = CT^{3/2}$, где T — абсолют-

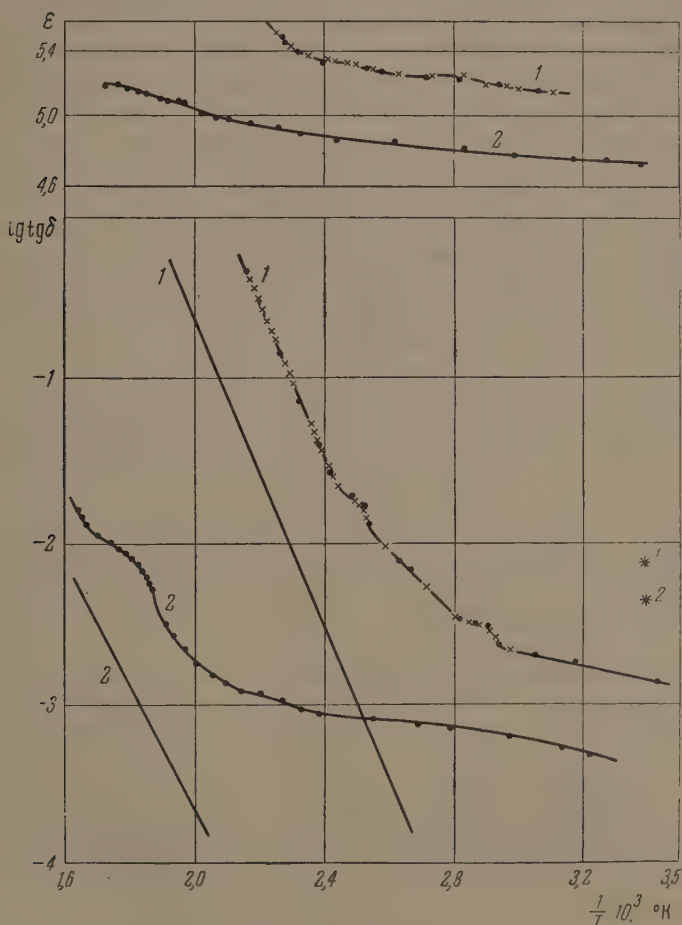


Рис. 9. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ и ε от температуры у кристаллов состава 120 г KCl + 69 г KBr: 1 — $f = 1$ kHz, 2 — $f = 950$ kHz. Обозначения те же, что и на рис. 1

ная температура, C — характеристическая постоянная кристалла. (Это эмпирическое соотношение недавно было предложено Нарасимханом [14], изучавшим температурную зависимость ε кристаллов LiF и NaCl при 1 МГц.)

Из сравнения экспериментально найденных значений $\lg \delta_v$ со значениями $\operatorname{tg} \delta_v$, вычисленными по проводимости (на графиках они изображены прямыми линиями) для тех же самых образцов, видно, что при звуковых частотах при температурах выше $\sim 50^{\circ}$ и при высоких частотах — выше $\sim 150^{\circ}$ потери носят в основном омический характер; при этом график $\operatorname{tg} \delta_v$, вычисленный по проводимости, лежит всегда несколько ниже экс-

периментальной кривой $\text{tg } \delta_0$. При меньших же температурах значения $\text{tg } \delta_0$ много ниже $\text{tg } \delta_0^*$.

Диэлектрические потери у кристаллов KCl и NaCl при $f = 10^{10}$ Hz в области температур $20 \div 125^\circ$ оказались порядка $3 \cdot 10^{-4}$. Возможно, что

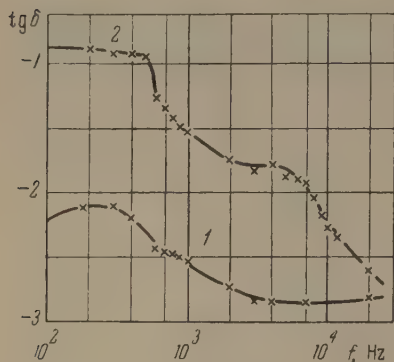


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость $\text{tg } \delta$ от частоты f у кристаллов CsBr: 1 — $t = 140^\circ$, 2 — $t = 180^\circ$. Обозначения те же, что и на рис. 1

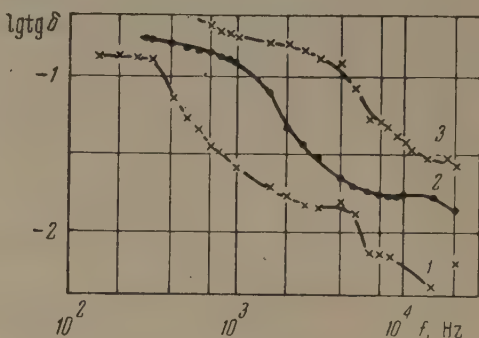


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость $\text{tg } \delta$ от частоты f у кристаллов состава 180 г KCl + 10 г KBr + 0,2 г AgCl: 1 — $t = 158^\circ$, 2 — $t = 181^\circ$, 3 — $t = 207^\circ$. Обозначения те же, что и на рис. 1

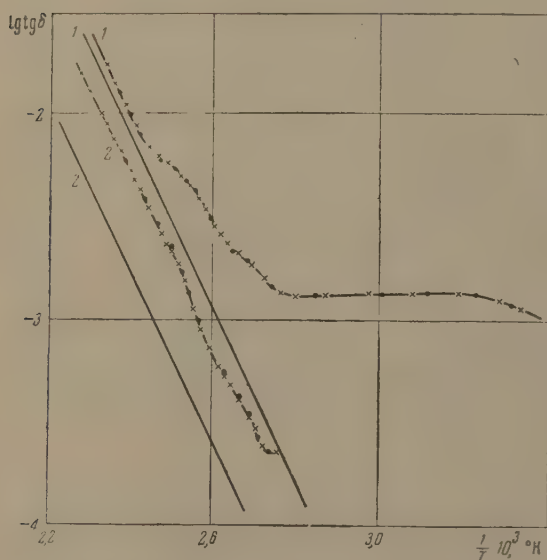


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость $\text{tg } \delta$ и γ кристалла KCl до термообработки (1) и после термообработки (2) при частоте $f = 1$ kHz. Кристалл KCl был выращен в кварцевом тигле. Обозначения те же, что и на рис. 1

Рис. 13. Зависимость ϵ от температуры: 1 — KBr, $f = 1$ kHz, 2 — KJ + TIJ, $f = 1$ kHz, 3 — CsBr, $f = 1$ kHz, 4 — KCl, $f = 1$ kHz, 5 — NaCl, $f = 1$ kHz, 6 — LiF, $f = 2,5$ MHz, 7 — KPC-5, $f = 600$ kHz, 8 — KJ + TIJ, $f = 850$ kHz, 9 — NaCl, $f = 750$ kHz, 10 — KBr, $f = 950$ kHz, 11 — CsBr, $f = 850$ kHz

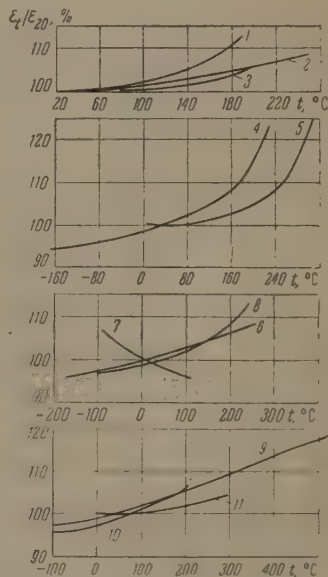


Рис. 13

истинные значения $\text{tg } \delta$ ниже, но мы их не можем измерять из-за недостаточной чувствительности аппаратуры.

* Это расхождение будет значительно меньше, если учесть временную зависимость проводимости и вычислять $\text{tg } \delta_0$ не по остаточной, а по начальной проводимости.

Нами были определены значения $\operatorname{tg} \delta$ для многих монокристаллов при комнатной температуре на специально сконструированной установке для измерения малых диэлектрических потерь в атмосферных условиях. При этом были приняты некоторые меры предосторожности (образцы перед измерением помещались в эвакуируемую систему, а иногда подогревались) с тем, чтобы свести к минимуму влияние влаги, которая, вопреки распространенному мнению, сильно искажает результаты измерений даже при частотах порядка 10^7 Hz. Значения $\operatorname{tg} \delta$ измеренных кристаллов оказались порядка $3-5 \cdot 10^{-5}$.

Большинство гигроскопичных образцов, измеренных нами на этой установке, за период 1—1,5 мин (время, необходимое для извлечения образца, находящегося до этого в вакууме, и для его измерения) не успевали заметным образом адсорбировать влагу, и лишь по прошествии нескольких минут значение $\operatorname{tg} \delta$ у них возрастало заметным образом.

Для очень гигроскопичных образцов (таких, как $\text{KCl} + \text{KPC-5}$) нам не удалось измерить «истинные» значения $\operatorname{tg} \delta$, так как при извлечении этих образцов из вакуумной системы $\operatorname{tg} \delta$ резко возрастал в течение нескольких секунд, что нетрудно было проследить и на Q -метре при измерении до и после откачки системы. Это показывает, что к результатам измерений $\operatorname{tg} \delta$ в атмосферных условиях следует относиться с большой осторожностью. В противном случае будут наблюдаться определенные «закономерности», обусловленные гигроскопичностью этих образцов, а не структурными особенностями самих кристаллов. Отметим, что при повышенных температурах, когда устраняется влияние гигроскопичности, эти «закономерности» не наблюдаются, что нетрудно проверить путем сравнения величин $\operatorname{tg} \delta$ для разных кристаллов при одинаковой температуре и частоте.

Полярнографический анализ * некоторых образцов показал, что в кристаллы входит примерно 6—10% примесей (по весу), специально вводимых в расплав. Кроме того, часто обнаруживаются в заметных количествах примеси, проникшие в виде загрязнений (табл. 2).

Таблица 2
Определение концентрации активатора полярнографическим методом

№ п/п.	Состав шихты	Активатор	Концентрация активатора, %		C/C_0 , %	Примечание
			в шихте C_0	в кристалле C		
1	180 г KCl + 20 г TlJ	Tl	6,1	0,47	7,7	В кристалле обнаружено 0,005% Tl
2	180 г KCl + 1 г CuJ	Cu	0,185	0,0048	2,6	
3	180 г KCl + 0,1 г PbJ ₂	Pb	0,16	0,018	11	
4	180 г KCl + 1 г PbJ ₂	Pb	0,25	0,025	10	
5	180 г KCl + 0,1 г CdCl ₂	Cd	0,034	0,0022	6,2	
6	180 г KCl + 4,5 г CdCl ₂	Cd	1,52	0,008	0,53	
7	210 г KBr + 2 г TlJ	Tl	0,6	0,063	10,5	В кристалле обнаружено 0,002% Tl
8	210 г KBr + 7,5 г TlJ	Tl	2,1	0,12	5,7	
9	260 г KBr + 1 г CuJ	Cu	0,12	0,00125	1,04	
10	270 г KBr + 1 г PbJ ₂	Pb	0,16	0,018	11	
11	270 г KBr + 0,1 г CdCl ₂	Cd	0,024	0,0018	7,3	
12	180 г KCl + 10 г KBr + 0,1 г TlJ	Tl	—	—	—	
13	180 г KCl + 10 г KBr + 1 г TlJ	Tl	0,32	0,029	9,0	В кристалле обнаружено 0,002% Tl
14	130 г KCl + 50 г KBr + 20 г TlJ	Tl	6,1	0,37	6,05	
15	180 г KCl + 10 г KBr + 0,1 г CuJ	Cu	0,018	0,0056	31	
16	180 г KCl + 10 г KBr + 1 г CuJ	Cu	0,18	0,0040	2,2	
17	CsBr + TlBr	Tl	—	—	—	
18	KJ + TlJ	Tl	—	0,16	—	

* Полярнографический анализ был проведен З. Л. Моргенштерн и Н. В. Постиной, за что автор выражает им благодарность.

Согласно Зейтцу, низкотемпературные потери можно объяснить наличием комплексов с малой энергией активации, подвижность которых мало зависит от температуры.

Релаксационные потери, наблюдаемые нами в кристаллах, выращенных без специально введенных примесей, по-видимому, обусловлены реориентацией «пар», состоящих из противоположных вакансий. Релаксационные потери в примесных кристаллах можно интерпретировать следующим образом. Помимо одного релаксационного максимума, обусловленного наличием в кристаллах «диполей» в виде пар противоположных вакансий, при введении примесей появляются дополнительные максимумы, которые обусловлены комплексами, состоящими из примесных ионов и вакансий и из ядер краевой дислокации и вакансий соответствующих знаков.

Энергии активации различных комплексов имеют очень близкие значения. Поэтому классифицировать максимумы, как это делает Брикенридж [3], вряд ли представляется возможным, если учесть сильную зависимость энергии активации от предыстории образца [11].

При анализе данных необходимо учесть те допущения, которые делаются в расчетах при вычислении энергии активации различных комплексов теоретическим путем [15—20].

При помощи дислокационного механизма можно объяснить также тот экспериментальный факт, что у кристаллов, подвергшихся дополнительной термообработке при высоких температурах, значения $\lg \delta$ (а также γ) убывают, а релаксационные максимумы сглаживаются [21].

В заключение приношу глубокую благодарность научному руководителю Г. И. Сканави за внимание к данной работе и обсуждение полученных результатов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Богородицкий Н. П., Малышев В. Н., ЖТФ, 4, вып. 7, 1306 (1934).
2. Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., 16, 959 (1948).
3. Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., 18, 913 (1950).
4. Haven Y., J. Chem. Phys., 21, 171 (1953).
5. Burstein E., Davisson J. V., Sclar N., Phys. Rev., 96, 819 (1954).
6. Jacobs G., Naturwiss., 42, 575 (1955).
7. Meinzel J., Conf. on Defects in Crystal. Solids (Bristol, 1954), Phys. Soc. (London), 428 (1955).
8. Dryden J. S., Rao N., J. Chem. Phys., 25, 222 (1956).
9. Ishiguro M., Oda F., Fiyono T., Phys. Rev., 95, 1347 (1954).
10. Suita T., Phys. Rev., 94, 1497 (1954).
11. Lidiard A. B., Phil. Mag., 46, 815; 46, 1218 (1955). Conf. on Defects in Cryst. Solids (Bristol, 1954), Phys. Soc. (London), 283, 1955.
12. Арцыбашев С. А., ЖЭТФ, 7, 903 (1937).
13. Сканави Г. И., Физика диэлектриков.— ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
14. Narasimhan P. T., Proc. Nat. Inst. Sci. India, A 21, 133 (1955).
15. Mott N. F., Littleton M. Trans., Faraday Soc., 34, 485 (1938).
16. Dienes G. J., J. Chem. Phys., 16, 620 (1948).
17. Rittner E. S., Hunter R. A., du Pré F. K., J. Chem. Phys., 17, 198; 204 (1949); 18, 379 (1950).
18. Reitz J. R., Gammel J. L., J. Chem. Phys., 19, 894 (1951).
19. Bassani F., Fumi F. G., Phil. Mag., 45, 228 (1954); Nuovo Cimento, 11, 274 (1954); 1, 114 (1955).
20. Bassani F., Thomson R., Phys. Rev., 102, 1264 (1956).
21. Мадонашвили Б. Н., ЖЭТФ, 31, 1110 (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ К. А. ВОДОПЬЯНОВА и И. Г. ВОРОЖДОВОЙ;
К. А. ВОДОПЬЯНОВА и Г. И. ГАЛИБИНОЙ; Б. Н. МАЦОНАШВИЛИ

Г. П. Михайлов (по докладу К. А. Водопьянова и И. Г. Ворождовой).— В доложенной работе был слишком узок диапазон частот, для того чтобы можно было делать какие-либо выводы относительно релаксационных процессов, протекающих в слюде.

Г. П. Федосеев (по докладу К. А. Водопьянова и И. Г. Ворождовой).— Мне представляется, что выводы, сделанные в докладе, неубедительны.

В слюдяной промышленности, на слюдообработывающих фабриках производится издавна обжиг слюды — так называемое «термирование». Это рекомендовано для лучшей разделки и расщепляемости промышленного сырья слюды, но не для улучшения ее диэлектрических свойств. Кстати сказать, в пятнистом мусковите встречается очень мало лимонита по сравнению с другими соединениями, обуславливающими пятнистость. Таким образом, заниматься прокалкой мусковита для указанной в докладе цели — для перевода лимонита в гетит — не имеет достаточного практического смысла.

Вызывает сомнение возможность улучшить прокалкой качество мусковита с включениями биотита в такой мере, чтобы полученную слюду можно было затем применять как мусковит, не содержащий биотита. Известно, что природная сущность биотита при прокаливании не изменяется настолько, чтобы по своим диэлектрическим характеристикам он мог заметно приблизиться к мусковиту. Рекомендация прокалики мусковита с биотитом не обоснована. Авторам следовало бы большее внимание обратить на то, что любая слюда при прокаливании заметно ухудшает свои механические характеристики. В конечном счете это приводит также к ухудшению диэлектрической прочности как слюды, так и слюдяных электроизоляционных изделий.

Прокаливать мусковит с включениями лимонита для миканитов и микалекса не имеет смысла и по следующим соображениям.

Диэлектрические характеристики миканитов зависят не только от качества слюды, но в сильной степени и от качества связующего материала. Известно, что диэлектрические характеристики слюды во много раз выше, чем характеристики связки, которой в миканитах содержится много. Возможное незначительное улучшение качества слюды при переходе лимонита в гетит не окажет эффективного действия на улучшение диэлектрических характеристик клееных слюдяных изделий. Зато изделия, изготовленные из прокаленной слюды, будут иметь заметно сниженную механическую прочность.

Для микалекса также нет необходимости предварительно прокалывать слюду, так как при его изготовлении молотая высокодисперсная слюда в смеси со специальным стеклом подвергается продолжительному нагреву до температуры $700-730^\circ$. Кроме того, для микалекса употребляются отходы высококачественного мусковита, получающиеся при штамповке слюдяных деталей для радиоламп и обрезке высококачественной конденсаторной слюды. Ожидать в этих отходах заметного содержания лимонита не приходится.

Ценной стороной доклада является объяснение механизма изменения в слюде диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь, но для убедительности суждений о релаксационном характере процессов в слюде необходимы дополнительные работы.

Г. И. Сканиави (по докладам Б. Н. Мацонашвили, К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной). В работе К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной и работе Б. Н. Мацонашвили, проведенной в нашей лаборатории, содержатся два существенных противоречия: а) Б. Н. Мацонашвили обнаружил релаксационные максимумы на кривых $\lg \delta$ щелочно-галлоидных кристаллов, К. А. Водопьянов и Г. И. Галибина таких максимумов не обнаружили; б) К. А. Водопьянов и Г. И. Галибина утверждают, что при увеличении энергии решетки щелочно-галлоидных кристаллов уменьшается $\lg \delta$ при комнатной температуре и высоких частотах, в работе Б. Н. Мацонашвили такой связи не установлено.

Первое противоречие объясняется тем, что в работе К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной температурная зависимость $\lg \delta$ получена на основании измерений при разных температурах с большими температурными интервалами и в атмосферных условиях, а не в вакууме. Поэтому, хотя общий ход зависимости оказался приблизительно правильным (особенно при повышенных температурах), слабо выраженные максимумы $\lg \delta$ ускользнули из поля зрения экспериментаторов. Следует отметить, кроме того, что релаксационные максимумы $\lg \delta$ установлены не только в работе Б. Н. Мацонашвили, но и в других работах, хотя и в менее чистых условиях.

Второе противоречие объясняется тем, что при комнатной температуре истинные потери в щелочно-галлоидных кристаллах очень малы, но вследствие гигроскопичности многих из этих кристаллов потери резко возрастают, если не приняты соответствующие меры предосторожности. В работе Б. Н. Мацонашвили получены значения $\lg \delta$ при комнатных температурах, меньшие, чем в работе К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной. Это говорит в пользу результатов Б. Н. Мацонашвили, так как можно думать, что потери, измеренные К. А. Водопьяновым и Г. И. Галибиной, в большей степени отличаются от «истинных» весьма малых потерь.

При достаточно высоких температурах потери в щелочно-галлоидных кристаллах имеют в основном омический характер, хотя на омические потери накладываются

потери иной природы. При комнатных и низких температурах $\text{tg}\delta$, обусловленный омическими потерями, очень мал и не может быть измерен даже при помощи самых чувствительных установок. Возможно, что при повышении чувствительности измерений на один-два порядка и при очень тщательной подготовке образцов окажется, что и при низких температурах $\text{tg}\delta$, щелочно-галоидных кристаллов также в основном обусловлен омическими потерями и что низкотемпературные части кривых $\ln \text{tg}\delta = f(1/T)$, не имеющие большого наклона, не отражают истинного положения дела.

М. С. Чмутин (по докладу К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной и доклада Б. Н. Мацонашвили).— В докладе сообщено, что у щелочно-галоидных кристаллов NaCl и KCl значение ϵ в области низких температур почти не изменяется, а $\text{tg}\delta$ выше 200° быстро растет. В докладе Б. Н. Мацонашвили приводятся значения $\text{tg}\delta$ в области $200\text{—}250^\circ$ порядка нескольких сотых.

Нами были проведены измерения ϵ и $\text{tg}\delta$ у NaCl, KCl и KBr на видоизмененной схеме моста Вина в области температур от комнатной до 650° . До 300° ϵ растет линейно, ТК ϵ имеет значения: у NaCl — $3,45 \cdot 10^{-4}$; у KCl — $3,06 \cdot 10^{-4}$; у KBr — $3,15 \cdot 10^{-4}$. Выше 300° ϵ растет быстрее, особенно резкое увеличение наблюдается в области $640 \div 660^\circ$. При охлаждении отмечается некоторое отставание в изменении ϵ по сравнению с нагревом. При повторном нагреве и охлаждении характер изменения в общих чертах воспроизводится.

$\text{tg}\delta$ имеет значения порядка сотых в области $350\text{—}400^\circ$. Выше этих температур он быстро растет, достигая при 650° значений 2—3. При охлаждении также наблюдается некоторое отставание в изменении $\text{tg}\delta$.

Ориентировочная экстраполяция значения $\text{tg}\delta$ на высокие температуры, по данным К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной, приводит к совпадению с результатами наших опытов. Хотя опыты Б. Н. Мацонашвили проводились в условиях, когда образец находился в вакууме, результаты его при экстраполяции к высоким температурам приводят к значениям, большим, чем полученные нами.

Я. М. Ксендзов (по докладам К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной и Б. Н. Мацонашвили).— Большого доверия заслуживают данные с меньшими значениями $\text{tg}\delta$, т. е. данные Б. Н. Мацонашвили.

Б. Н. Мацонашвили (по докладу К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной).— Результаты работы К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной страдают тем недостатком, что они получены в атмосферных условиях, когда заметно сказывается гигроскопичность образцов. Влияние это оказывается сильным даже при частотах порядка 10^7 Hz. Об этом же говорят результаты самих авторов: для наиболее гигроскопических твердых растворов (при равных концентрациях компонент) были обнаружены максимальные потери. Как и следовало ожидать, с увеличением частоты этот эффект сказывается меньше. Для кристаллов с большой концентрацией примесей авторы также наблюдали резкое возрастание диэлектрических потерь. Не исключено, что возрастание потерь и здесь частично обусловлено большей гигроскопичностью этих кристаллов. Авторы фактически наблюдали зависимость $\text{tg}\delta$ от степени гигроскопичности кристаллов, а не от энергии решетки. Наши измерения показывают, что зависимости $\text{tg}\delta$ от энергии решетки нет.

В докладе этих авторов отмечалось, что релаксационные максимумы на кривых $\text{tg}\delta$ ими не наблюдались. Это может быть объяснено большим разбросом точек в атмосферных условиях и редкостью экспериментальных точек. М. С. Чмутин отмечал, что для некоторых кристаллов мы получили «завышенные» значения $\text{tg}\delta$ и что результаты его измерений лучше совпадают с экстраполированными значениями результатов К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной. В нашей работе показано, что диэлектрические свойства зависят от предистории образца. Поэтому сравнивать можно результаты измерений, полученные на одном и том же образце.

В заключение я хочу подчеркнуть особую необходимость «комплексного» изучения различных свойств щелочно-галоидных монокристаллов (электрических, оптических, механических и др.) на одних и тех же образцах в чистых условиях.

Ф. И. Коломойцев (по докладам Б. Н. Мацонашвили, К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной).— Можно думать, что принципиальных противоречий между экспериментальными результатами, полученными в лабораториях Г. И. Сканава и К. А. Водопьянова, нет, поскольку различия в предистории образцов могут давать различные результаты измерения $\text{tg}\delta$.

К. А. Водопьянов.— При выполнении работ, подобных нашей работе и работе Б. Н. Мацонашвили, решающим фактором является методика эксперимента. Методика, использовавшаяся в лаборатории Г. И. Сканава, и результаты, полученные на основе этой методики, не могут опровергнуть наличия связи $\text{tg}\delta$ с энергией решетки. Высказывая Г. И. Сканава относительно омического характера потерь при низких температурах не имеют экспериментального подтверждения. Следует думать, что в щелочно-галоидных кристаллах потери будут иметь омический характер только при очень высоких температурах, а при более низких они имеют как омический, так и иной характер.

В связи с выступлением Г. П. Федосеева хочу подчеркнуть, что в задачу работы, сделанной мною и Ворожковой, не входило выяснение практической целесообразности термической обработки слюды.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КАМЕННОЙ СОЛИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Исследование диэлектрической проницаемости ряда веществ при повышенных температурах показало заметное ее возрастание с ростом температуры. Например, Чмутин [1] обнаружил возрастание ϵ каменной соли при температурах, превышающих 400° , на частоте 10^6 Hz. Большинство исследователей считают, что абсорбционные явления в диэлектриках протекают настолько медленно, что не могут сказываться при измерениях на высоких частотах; при этом они не принимают во внимание того, что при повышенных температурах эти процессы могут протекать более быстро. Измерения, производимые на обычно применяемых мостовых схемах, не дают возможности отделить обычные процессы поляризации диэлектриков от абсорбционных. В настоящей работе проведены исследования диэлектрической проницаемости каменной соли методом, который позволяет произвести такое разделение. Результаты исследования показали, что с повышением температуры скорость протекания абсорбционных процессов возрастает, и при температурах порядка 300° они могут заметно повысить ϵ уже на частотах порядка 100 Hz.

На рис. 1 приведена применявшаяся в работе схема. Напряжение на образец подавался при помощи маятникового переключателя M . В начальный момент времени цепь образца разомкнута. Потенциометром устанавливается требуемое напряжение. После пуска маятника это напряжение подается на образец, когда конец маятника касается пластины B . Время зарядки определялось скоростью движения маятника и размерами пластины B ; оно легко могло изменяться от 10^{-1} до 10^{-3} сек. После того как конец маятника сошел с пластины B , цепь образца оказывалась разомкнутой, и образец (и паразитные емкости) разряжался через собственное сопротивление (саморазрядка). Когда конец маятника касался пластины A , происходила разрядка образца через баллистический гальванометр с чувствительностью порядка $5 \cdot 10^{-10}$ С. мм. Время саморазрядки и время разрядки образца легко могло изменяться в тех же пределах, как и время зарядки.

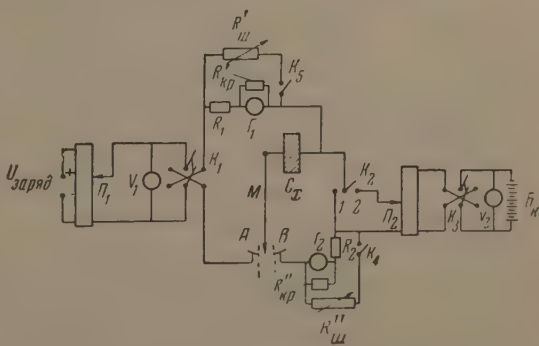


Рис. 1. Схема установки для измерения ϵ кристаллов

В разрядную цепь, кроме баллистического гальванометра, могло быть включено напряжение от вспомогательной батареи, направленное навстречу-

чу зарядному. Подбирая величину этого компенсирующего напряжения такой, чтобы баллистический отброс стал равен нулю, легко можно было определить напряжение на образце в момент разрядки.

Размеры исследовавшихся образцов в большинстве случаев были такими, что их геометрическая емкость не превышала 20 см и была меньше паразитных емкостей, поэтому точное определение емкости образцов при низких температурах было сильно затруднено и в настоящей работе не производилось. При повышении температуры сопротивление образцов уменьшалось, и за время саморазрядки порядка 0,01 сек паразитные емкости практически полностью разряжались, абсорбционные же емкости, как показали результаты опытов, превосходящие геометрическую емкость образцов, и паразитные емкости схемы разряжались мало. Поэтому, начиная с температур, при которых сопротивление образцов становилось равным порядка $10^{-8} \Omega$ и меньше, паразитные емкости практически не мешали исследованию абсорбционных емкостей. Основные результаты исследования этих емкостей и приводятся ниже.

Результаты исследований

На рис. 2 приведена зависимость остаточной разности потенциалов от времени саморазрядки, измеренная на одном из образцов. Кривая 1 получена при температуре образца 180° , кривые 2 и 3 при 211° и 246° .

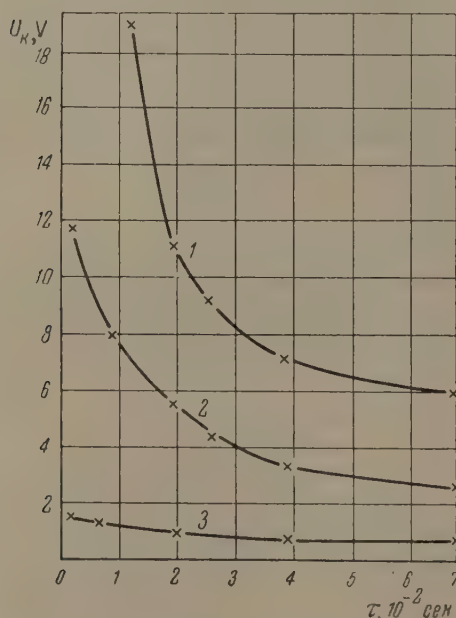


Рис. 2

Рис. 2. Остаточная разность потенциалов U_k в зависимости от времени саморазрядки образца

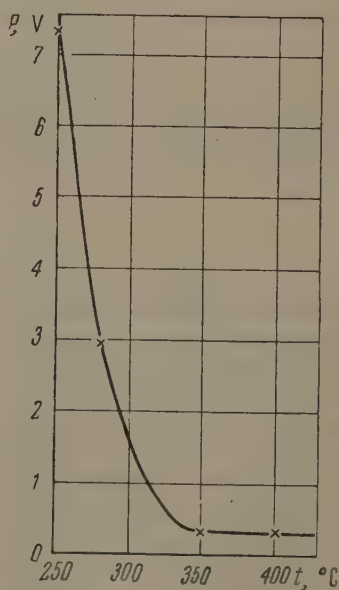


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость э. д. с. высоковольтной поляризации (абсорбционной э. д. с.) P (в В) от температуры для одного из образцов. Время зарядки $2,5 \cdot 10^{-2}$ сек, зарядное напряжение 300 В

Зарядное напряжение во всех трех случаях было одинаково и равно 100 В, время зарядки было также одинаково и равно $2 \cdot 10^{-2}$ сек. Из приведенных результатов хорошо видно, что в этой области температур нет никакой необходимости закорачивать образец для исключения влияния геометрической (и паразитной) емкости, как это делалось в ранее выполнявшихся работах [2].

Результаты определения «высоковольтной» э. д. с. (лучше назвать ее абсорбционной э. д. с.) методом саморазрядки при различных температурах приведены на рис. 3. Как видно из графика, э. д. с. поляризации резко уменьшается с возрастанием температуры, но при дальнейшем ее повышении не уменьшается до нуля, а начиная с температуры приблизительно 370° , остается почти постоянной. Область температур, в которой происходит резкое уменьшение э. д. с. «высоковольтной поляризации»,

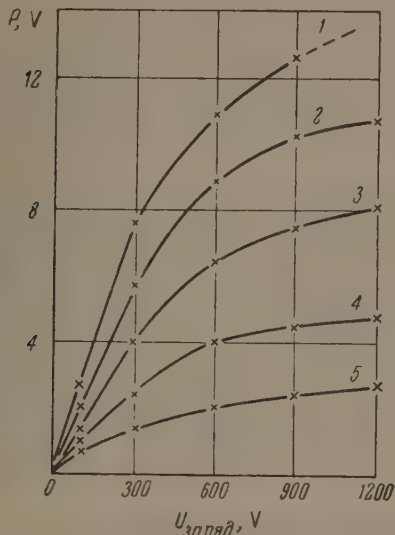


Рис. 4

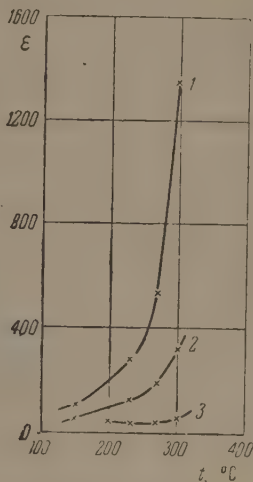


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость э. д. с. высоковольтной поляризации от зарядного напряжения. 1 — $t = 198$, 2 — 216, 3 — 238, 4 — 251, 5 — 290°C

Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Время разрядки 1 — $t_p = 7,5 \cdot 10^{-2}$ сек, 2 — $2,5 \cdot 10^{-2}$ сек, 3 — $5 \cdot 10^{-3}$ сек.

Зарядное напряжение образца 300 В, время саморазрядки $2 \cdot 10^{-3}$ сек

зависит от проводимости исследуемого образца: чем больше проводимость, тем раньше начинается это спадание.

Некоторые другие характеристики абсорбционных зарядов в каменной соли иллюстрируются следующими графиками.

На рис. 4 приведена зависимость э. д. с. «высоковольтной поляризации» от зарядного напряжения для пяти различных температур и одинаковом времени зарядки, равном 10^{-2} сек. В слабых полях эта зависимость оказалась близкой к линейной с переходом к насыщению в более сильных полях.

На рис. 5 дана зависимость диэлектрической проницаемости каменной соли, рассчитанной по величине баллистического отброса и величине зарядного напряжения, от температуры для времен разрядки $7,5 \cdot 10^{-2}$, $2,5 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ сек, что приблизительно эквивалентно измерениям на переменном токе с частотами 13, 40 и 200 Hz. Как видно из этих кривых, эффективная э. д. с. $E_{\text{эфф}}$, обусловленная абсорбционными процессами, быстро возрастает с ростом температуры, и чем выше температура, тем на более высокой частоте могут проявляться абсорбционные процессы.

Обсуждение результатов и выводы

Как показывают результаты настоящей работы, «высоковольтная поляризация» в каменной соли не исчезает при высоких температурах, как это считалось до настоящего времени, а вырождается в низковольтную

(рис. 3), причем возрастание абсорбционной емкости с ростом температуры происходит быстрее, чем уменьшение напряжения на ней, так что абсорбционные заряды возрастают с увеличением температуры. С возрастанием температуры возрастает и скорость протекания абсорбционных процессов, так что при достаточно высоких температурах они могут сказываться и на высокочастотных характеристиках. Отсюда следует, что полностью пренебрегать абсорбционными процессами при измерениях на высоких температурах без соответствующих контрольных опытов нельзя, если даже измерение производится и на сравнительно высоких частотах.

Природа абсорбционных процессов как в каменной соли, так и в других диэлектриках, не может считаться окончательно установленной, но то обстоятельство, что эти процессы наблюдаются во всех без исключения веществах, если только эти вещества могут быть нагреты до достаточной температуры без разложения или плавления, делает более вероятным предположение об их электронной, а не ионной природе.

Как показали исследования, проведенные в самое последнее время, распределение потенциала в каменной соли, вопреки установившемуся мнению, нелинейно: скачки потенциалов, обуславливающие абсорбционные емкости, сосредоточены вблизи обоих электродов. Установить существование этих скачков при высоких температурах можно только после некоторого времени саморазрядки образца, так как величина скачков слишком мала, чтобы они могли заметно изменить распределение потенциала под полем. Существование этих скачков может иметь важное практическое значение, так как сильные приэлектродные поля могут оказать влияние на ионные процессы и даже создать неправильное представление о роде проводимости вещества.

На последнем рисунке приведены эффективные значения ϵ , рассчитанные по величине зарядного напряжения. Фактическая разность потенциалов на образце в момент разрядки гораздо меньше, поэтому можно говорить о значении ϵ , рассчитанному по этому напряжению. При достаточно высоких температурах ϵ , рассчитанные таким образом, оказываются чрезвычайно большими даже при кратковременной разрядке: например, для одного из образцов при 350° и времени разрядки $2,5 \cdot 10^{-2}$ сек ϵ оказывается равной $3 \cdot 10^5$. Вопреки распространенному мнению, эти сверхбольшие значения ϵ имеют вполне определенный физический смысл: время релаксации зарядов при саморазрядке любого вещества $\tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{4\pi \sigma}$, а следовательно, если напряжение на образце вследствие саморазрядки уменьшится в e раз за 100 сек при удельном сопротивлении образца, равном $10^8 \Omega \text{ см}^{-1}$, то это означает, что ϵ образца не меньше 10^7 . Приведенные в примере числа соответствуют опытным данным и наблюдаются и у веществ с макроскопически линейным распределением потенциала (без заметных приэлектродных скачков), у которых правильность определения удельного сопротивления не внушает сомнений, например у титаната бария и двуокиси циркония.

Ленинградский
гос. педагогический институт
им. А. И. Герцена

Цитированная литература

1. Чмутин М. С., ЖЭТФ, 26, 640 (1954).
2. Веган О., Quittner F. Z. S. f. Phys., 64, 760 (1930).

М. С. КОСМАН и И. А. ГЕССЕ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОКИСИ ЦИНКА
С ПРИМЕСЬЮ ОКИСИ ВИСМУТА

В работе исследовались некоторые электрические свойства смеси электронного полупроводника — окиси цинка — с дырочными полупроводниками — окисью меди, закисью меди, окисью висмута. Наиболее интересным свойством таких смесей является высокая ϵ ; например, у смеси ZnO с Cu_2O ϵ достигает 200—500; при добавлении Bi_2O_3 к ZnO ϵ достигает 1000—1500. В настоящее время известно много материалов с высокой ϵ , однако в состав большинства из них входит рутил, обладающий в чистом виде $\epsilon \approx 100$, в то время, как в указанных смесях с основой из ZnO ϵ исходных веществ порядка 10. Наиболее подробно изучалась смесь ZnO с Bi_2O_3 .

1. Методика изготовления образцов и измерения

Образцы для исследования изготавливались из механической смеси порошкообразных веществ. Образцы прессовались в виде таблеток при давлении 10^4 кг см $^{-2}$ и затем обжигались при температуре от 800 до 1100° в течение 15 мин, 1 час и 3 час. Электроды наносились графитовые и серебряные (испарением); результаты в обоих случаях получались одинаковые. Все измерения проводились на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Измерение емкости образцов при помощи мостовой схемы не дает точных результатов из-за больших потерь. Для измерения емкости применялся метод, предложенный М. С. Косманом (рис. 1). Здесь C — воздушный конденсатор переменной емкости, C_x — исследуемый конденсатор, M — источник прямоугольных импульсов, O — осциллограф; сопротивления R одинаковы.

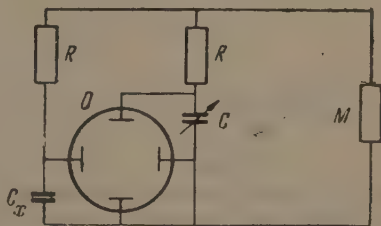


Рис. 1. Схема прибора для измерения емкости образцов

Если время нарастания импульса τ меньше времени релаксации RC и RC_x , то изменение потенциала на каждой паре пластин осциллографа определяется изменением потенциала на конденсаторах и зависит от постоянной времени соответствующей ветви. В использованной схеме эти условия выполнялись ($\tau \approx 10^{-7}$ сек, $R \approx 10^4 - 10^6$ Ω , $C \approx 10^2 - 10^3$ см).

В случае, когда $RC = RC_x$ или $C = C_x$, изменение потенциала происходит с одинаковой скоростью, и на экране осциллографа видна прямая. Если $C \neq C_x$, то на экране видна петля, которую соответствующим изменением C можно превратить в прямую. Эта схема позволяет измерять емкость образцов со значительной проводимостью.

Измерение на этой схеме соответствует измерению на частоте $\nu = \frac{1}{RC}$.

Пределы изменения R ограничены, с одной стороны, временем нарастания импульса τ , с другой стороны, сопротивлением образцов R_x .

(должно быть $R_x > R$, в противном случае, как можно показать простым расчетом, получаются заниженные значения емкости). Точность при измерении емкости не менее 10%.

2. Результаты измерения

Исследовалась зависимость ϵ от содержания примеси Bi_2O_3 , от температуры и времени обжига. При вычислении ϵ использовались данные, полученные при измерении на схеме с осциллографом, поэтому приведенные значения ϵ могут быть немного заниженными. Каждое значение ϵ является средним для целой партии образцов, изготовленных при определенном режиме; отклонения от среднего в большинстве случаев не превышают 10%.

Значение ϵ не изменяется самопроизвольно с временем. Это подтверждают измерения, проведенные через несколько дней и через 5 месяцев после изготовления.

Значения ϵ при разных условиях изготовления приведены в таблице.

Диэлектрическая проницаемость ZnO с различным содержанием Bi_2O_3 при различных режимах спекания

Bi_2O_3 , %	При $\tau = 15$ мин (t , °C)				При $\tau = 1$ час (t , °C)				При $\tau = 3$ час (t , °C)		
	800°	870°	970°	1060°	800°	870°	970°	1060°	800°	870°	970°
0	20	20	10	10	20	10	10	10	20	10	10
0,5	140	175	480	660	113	170	660	1280	130	530	850
1,0	135	290	530	970	150	250	590	1100	102	530	880
3,0	127	253	620	1010	190	340	840	1180	200	500	960
5,0	280	280	760	—	222	460	750	1270	400	520	420
10	250	380	960	1220	265	390	950	1200	410	590	1190
15	346	670	920	1080	526	920	1270	—	492	700	—
20	360	560	830	960	540	760	880	—	—	—	900
30	290	570	840	820	530	730	920	—	—	—	700
40	260	—	310	—	—	—	—	—	—	—	—
50	260	—	51	—	—	—	—	—	—	—	—

Можно заметить по таблице, что ϵ зависит от концентрации Bi_2O_3 в смеси. Концентрация Bi_2O_3 изменялась в довольно широких пределах, смеси с содержанием Bi_2O_3 выше 30% при обжиге плавилась. При каждом режиме обжига изготавливались, как правило, образцы всех составов.

Уже при наиболее «слабом» режиме изготовления (800° С, 15 мин) добавление 0,5% Bi_2O_3 к чистой ZnO увеличивает ϵ от 10 до ~120. Рост концентрации Bi_2O_3 примерно до 20% вызывает дальнейшее увеличение ϵ . Содержание в смеси более 20% Bi_2O_3 немного снижает ϵ . Такой вид зависимости ϵ от концентрации Bi_2O_3 в общих чертах характерен для всех режимов обжига. Однако можно заметить, что с увеличением температуры обжига максимальное значение ϵ наблюдается у образцов с меньшим содержанием Bi_2O_3 (рис. 2).

Приведенные в таблице данные свидетельствуют также о сильной зависимости ϵ от температуры обжига. Повышение температуры обжига всегда влечет за собой увеличение ϵ , более резкое при малом содержании Bi_2O_3 . (После обжига при температуре выше ~1100° образцы обладают таким малым сопротивлением, что их ϵ нельзя измерить).

Увеличение времени обжига также вызывает рост ϵ .

У образцов с сопротивлением больше $10^7 \Omega$ емкость была измерена, кроме схемы с осциллографом, на мосте УМ-2 при (10³ Hz). Оказалось, что для многих образцов ϵ не зависит от частоты в пределах $10^3 \div 10^6$ Hz. У некоторых образцов ϵ падает с увеличением частоты. Никакого влияния режима изготовления на частотную зависимость нельзя заметить.

Добавление Bi_2O_3 к ZnO изменяет и другие электрические свойства

ZnO: наряду с увеличением ϵ наблюдается уменьшение проводимости по сравнению с чистой ZnO. Это уменьшение может достигать 3—4 порядков (0,5 % Bi_2O_3 уменьшают проводимость от $10^{-4} \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$ до $10^{-8} \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$). Однако все же сопротивление образцов из смеси не настолько велико, чтобы их возможно было отнести к разряду диэлектриков и использовать практически.

При комнатной температуре сопротивление образцов сохраняется неизменным в течение очень долгого времени (месяцами), но легко изменяется при тепловой обработке. Степень изменения зависит от исходного состоя-

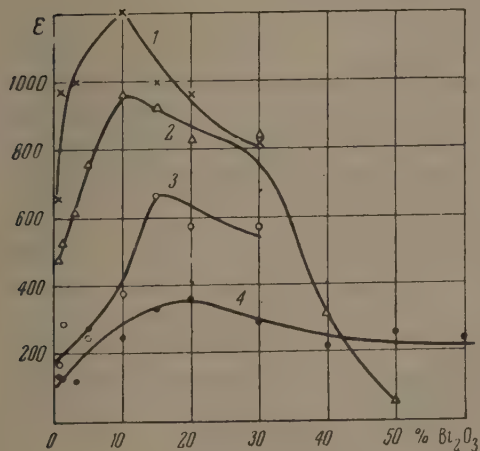


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от содержания Bi_2O_3 в смеси при времени обжига 15 мин. Температуры обжига: 1 — $t = 1060^\circ$, 2 — $t = 970^\circ$, 3 — $t = 870^\circ$, 4 — $t = 800^\circ$

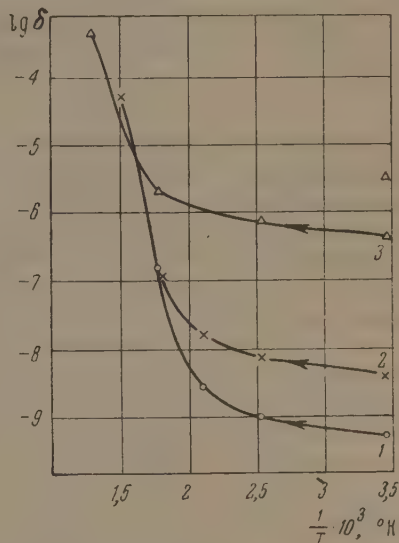


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость проводимости σ образца от температуры при прогревании: 1 — до 300° , 2 — до 390° , 3 — до 500° . Стрелки указывают направление процесса

ния, температуры прогревания, режима охлаждения. Чем выше температура нагрева, тем больше изменение проводимости. На рис. 3 показано изменение проводимости после прогревания образца до 300° , 390° и 500° (кривые 1, 2, 3) и быстрого охлаждения. После прогревания при 400 — 700° и быстрого охлаждения проводимость может увеличиваться на 4—5 порядков. Это состояние также устойчиво сохраняется при комнатной температуре.

Повторным нагреванием до такой же температуры и медленным охлаждением можно вернуть образец в состояние с малой проводимостью. На рис. 4 показано влияние режима охлаждения. Кривые 1 и 2 соответствуют прогреванию до $\sim 400^\circ$ и быстрому охлаждению. Кривые 3 и 4 получены после прогревания до $\sim 500^\circ$ и медленного охлаждения.

Однако различными способами обработки не удалось понизить проводимость образцов меньше, чем до $10^{-10} \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$.

Вероятнее всего, изменение проводимости связано с влиянием кислорода. Возможно, что при нагревании ZnO частично разлагается и при быстром охлаждении избыточные атомы Zn не успевают окислиться. Однако такой простой механизм не объясняет все особенности изменения проводимости при тепловой обработке.

Изменения проводимости образца при тепловой обработке сопровождаются параллельными изменениями его емкости: увеличение проводимо-

сти влечет за собой увеличение емкости, и наоборот. Проводимость образцов из смеси электронная (проверялось по знаку термо-эдс)

Относительно природы большой ϵ у образцов из смеси ZnO с Bi_2O_3 можно высказать лишь некоторые предварительные соображения.

Пьезоэффект и зависимость ϵ от напряжения у образцов отсутствуют. Поэтому можно полагать, что смесь ZnO с Bi_2O_3 не является сегнетоэлектриком.

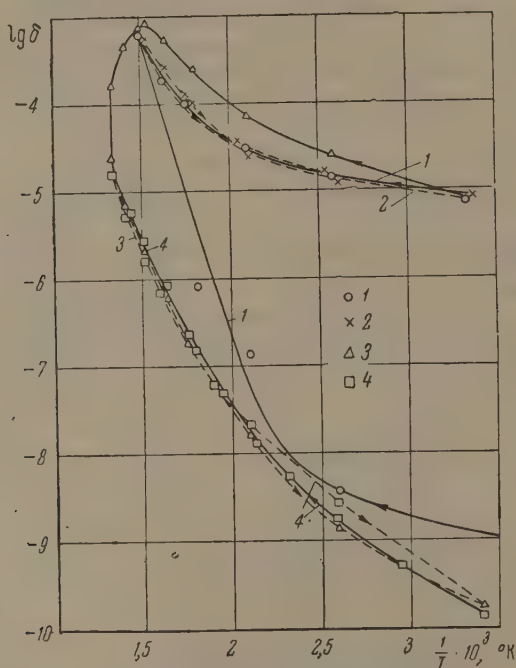


Рис. 4. Зависимость проводимости σ образца от режима охлаждения: 1 и 2 — нагревание до $\sim 400^\circ$ и быстрое охлаждение, 3 и 4 — нагревание до $\sim 500^\circ$ и медленное охлаждение. Стрелки указывают направление процессов

Рентгеновский анализ показал, что вплоть до 15 % Bi_2O_3 смесь сохраняет решетку ZnO . Слабо выраженная зависимость от частоты в области выше 10^3 Hz делает маловероятным предположение, что высокая ϵ обусловлена прослойками между отдельными кристаллитами. Не исключена вероятность, что наличие высокой ϵ обусловлено релаксационными процессами электронного характера. Косвенно в пользу такого предположения говорит наблюдающийся параллелизм в изменении емкости и проводимости при тепловой обработке.

Возможно, что эти процессы аналогичны явлениям, которые наблюдал Я. М. Ксендзов в чистом TiO_2 с малыми примесями. Однако такое предположение требует дополнительной проверки.

А. М. КАШТАНОВА и Г. И. СКАНАВИ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВИСМУТАТОВ
НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

В химическом отношении трехокись висмута Bi_2O_3 обладает слабо основными свойствами. Эти ее свойства проявляются как в растворах, где присутствует ион Bi^{3+} , так и при высокой температуре. Соединения, в которых Bi проявлял бы кислотные свойства, до сих пор не были известны. Известно, что кислотно-основные свойства некоторых элементов, как Al , Cr , Cu , Zn , во многих случаях определяются влиянием второго компонента, т. е. в зависимости от среды эти элементы могут выступать в соединениях и в качестве аниона и в качестве катиона.

Нами была сделана попытка получить путем спекания соединения, которые по аналогии с титанатами могли бы быть названы висмутатами, т. е. соединения, в шихту которых входили бы эквимоллярные части Bi_2O_3 и одного из окислов с сильно выраженными основными свойствами, а также таких окислов, как CuO , ZnO , Al_2O_3 .

Нам удалось получить хорошо спеченные керамические образцы с внутренней пористостью, не превышающей 5%, при спекании трехокси висмута Bi_2O_3 с окислами металлов Be , Mg , Ca , Zn , Sr , Ba .

Получение висмутатов производилось следующим образом. Для получения шихты необходимого состава применялись химически чистые продукты, предварительно просушенные и очень тонко растертые. Окись Ba вводилась через соответствующий гидрат окиси бария. CaO и SrO получались прокаливанием соответствующих карбонатов. Порошкообразная смесь исходных компонентов растиралась с прибавлением этилового спирта. Образцы обжигались в силитовой печи на подсыпке из Al_2O_3 . Температура спекания висмутатов по сравнению с температурой спекания соответствующих титанатов сравнительно низка и лежит в интервале $700\div 900^\circ$. Однако спекание висмутатов является сравнительно трудным технологическим процессом, так как интервал спекания висмутатов лежит в пределах 10 градусов.

Введение в шихту висмутатов от 2 до 4% по весу таких окислов, как ZrO_2 , Al_2O_3 , несколько расширяет интервал спекания.

Дебаграммы, снятые для висмутатов Ca , Zn , Sr , Ba , очень сложны и полностью отличаются от дебаграмм, снятых для исходных продуктов. Дебаграммы, снятые для висмутатов Be и Mg , не содержат линий, характерных для окислов Be и Mg . Дебаграммы висмутатов Be и Mg по числу линий почти полностью совпадают с дебаграммой для Bi_2O_3 , однако интенсивности некоторых линий различны.

Исследование диэлектрических свойств производилось при помощи звукового моста и Q -метра.

Данные о диэлектрических свойствах и удельном сопротивлении висмутатов приведены в таблице.

Висмутаты обладают повышенным значением диэлектрической проницаемости, несколько уменьшающимся с частотой. Значение диэлектрической проницаемости висмутатов Be , Mg , Zn превышает значение диэлектрической проницаемости для соответствующих титанатов. Полученные ве-

**Диэлектрическая проницаемость, угол потерь и удельное сопротивление
у различных висмутатов**

Состав	Температура обжига, °С	Время выпер- жки, мин	$f = 1 \text{ MHz}; t = 20^\circ$		$\rho_{\text{ср}}, \Omega \text{ см}$
			$\epsilon_{\text{ср}}$	$\text{tg } \delta_{\text{ср}}$	
$\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$	770	50	76	0,005	$5 \cdot 10^9$
$\text{BaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$	775	15	32	0,03	$2 \cdot 10^{10}$
$\text{BeO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$	820	90	28	0,0003	$3 \cdot 10^{11}$
$\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$	870		25	0,005	$7 \cdot 10^{12}$
$\text{MgO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$	760	30	22,5	0,0005	$3 \cdot 10^{12}$
$\text{SrO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$	850	90	17	0,02	$5 \cdot 10^{11}$

щества обладают сравнительно высоким значением удельного сопротивления, свойственным хорошим диэлектрикам (исключение составляет висмутат Zn).

В отличие от титанатов и рутила висмутаты имеют положительный ТК ϵ ($\frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT}$). На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ висмутатов Zn и Be на частоте 1 MHz в интервале температур $-160 \div$

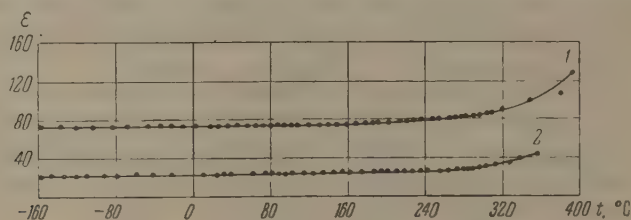


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частоте 1 MHz у висмутатов: 1— $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{BeO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$

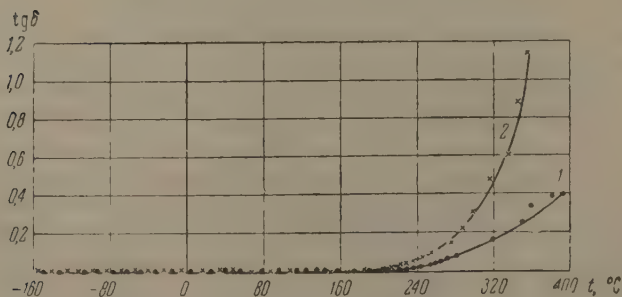


Рис. 2. Зависимость угла диэлектрических потерь от температуры на частоте 1 MHz у висмутатов: 1 — $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{BeO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$

$\div +400^\circ$. ТК ϵ висмутатов сравнительно велик (например, у висмутата Be ТК ϵ в интервале температур $-160 \div +300^\circ$ составляет $\sim 4 \cdot 10^{-4}$, у висмутата Zn — $\sim 3 \cdot 10^{-4}$).

При исследовании зависимости заряда на обкладках образца исследуемых висмутатов от приложенного к образцу напряжения при комнатной температуре петля гистерезиса не была обнаружена. Причина повышенных значений диэлектрической проницаемости может быть определена лишь после установления структуры висмутатов и получения данных о температурных и частотных зависимостях ϵ и $\text{tg } \delta$ в более широком интервале температур и частот.

Г. М. КОВАЛЕНКО

О ВЛИЯНИИ ШЛИФОВКИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

Введение

Многие достижения современной науки и техники стали возможны благодаря быстродействующим счетным машинам.

За последние годы советскими учеными создано несколько типов таких машин. Машина, известная в литературе как БЭСМ, созданная под руководством академика С. А. Лебедева, за 1 сек производит 7—8 тыс. арифметических действий. Современные счетные машины представляют собой комплекс нескольких отдельных устройств. Основные из них следующие: а) устройство, хранящее информацию (запоминающее устройство, или «память»), б) устройство, перерабатывающее информацию (арифметическое устройство), в) управляющая часть и г) входное и выходное устройства.

С течением времени каждое из этих устройств совершенствуется, а вместе с ними совершенствуются и упрощаются машины в целом. Так, например, первая электронная счетная машина ЭНИАК была очень громоздкой, потребляла большую мощность и имела около 18 тыс. электронных ламп, а современные машины, построенные на полупроводниковых и магнитных элементах, представляют собой аппараты сравнительно небольших габаритов и потребляют относительно небольшую мощность.

В последнее время в литературе [1] обсуждается вопрос о возможности применения в счетных машинах в качестве элементов «памяти» сегнетоэлектрических материалов, в том числе и поликристаллических. К сегнетоэлектрическим материалам, которые можно применять в качестве элементов «памяти», предъявляется ряд требований (определенная прямоугольность петли гистерезиса, небольшая коэрцитивная сила и др.); одно из них — процессы поляризации в достаточной степени должны происходить при относительно небольшой напряженности электрического поля; этого можно достигнуть уменьшением толщины материала.

В электрофизической лаборатории Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР была проведена работа по выяснению возможности применения некоторых поликристаллических сегнетоэлектриков в качестве элементов «памяти». Образцы с толщиной порядка 0,01—0,02 см получались путем сошлифования образцов, имевших толщину 0,05—0,1 см. В процессе работы было замечено, что полученные таким способом образцы обладают некоторой особенностью.

В настоящей работе приведены экспериментальные материалы для BaTiO_3 и дано качественное объяснение наблюдаемого явления.

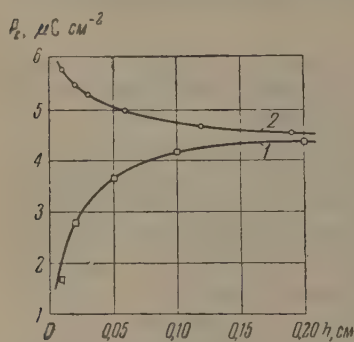
Объекты изучения

Образцы поликристаллических сегнетоэлектриков получались путем обычной технологии. Согласно требованиям на элементы «памяти» образцы из сегнетоэлектрика должны быть достаточно однородными по всей площади и иметь толщину порядка 0,01—0,02 см. Так как такие пластинки поликристаллического сегнетоэлектрика не всегда удается получить непосредственно путем спекания, то мы изготавливали их с толщинами

0,05—0,1 см и нужную толщину получали путем шлифовки. Образцы имели форму дисков с диаметром около 1 см. Электроды были серебряными, наносились путем выжигания серебра и имели площадь порядка 0,75 см² (электроды наносились с небольшим отступлением от краев образца).

Метод и результаты измерений

При помощи известной уста новки [2] для всех полученных образцов были сняты петли диэлектрического гистерезиса. Путем расчета были получены величины поляризации — максимальной, спонтанной и остаточной, а также



Зависимость спонтанной поляризации P_s от толщины h образцов BaTiO_3 : 1 — шлифованных, 2 — нешлифованных

величины коэрцитивного поля и коэффициентов прямоугольности. Так как известно, что петля диэлектрического гистерезиса принимает устойчивую форму только по истечении некоторого промежутка времени, то все петли диэлектрического гистерезиса были сняты спустя 30 мин после включения электрического поля. Были изучены образцы с толщинами, равными 0,2; 0,1; 0,05; 0,02 и 0,01 см. Оказалось, что образцы с толщиной 0,01; 0,02 и 0,05 см при тех же напряженностях поля (6 кВ см⁻¹), которые применялись в случае более толстых образцов, имеют поляризацию, значительно меньшую, чем образцы больших толщин (рис. 1, кривая 1; на графике нанесена величина спонтанной поляризации). Для выяснения этого явления были изготовлены и измерены образцы из тех же масс и примерно тех же толщин непосредственно спеканием (без шлифовки). Кривая 2 рис. 1 показывает, что для этих материалов с переходом к более тонким образцам их качество не только ухудшается, а наоборот, несколько улучшается. Такое явление можно понять, если принять во внимание то, что в обоих случаях мы имели дело с трехслойными диэлектриками, а именно — в случае шлифованных образцов электроды наносятся на поверхности, поврежденные шлифовкой, а в случае нешлифованных, они наносятся на огненнополированные поверхности, имеющие плотную мелкокристаллическую структуру. Как в том, так и в другом случае между этими слоями имеются сходные по качеству третьи слой материала.

Очевидно, наличие этих, имеющих различные диэлектрические проницаемости, слоев в одном случае снижает, а в другом увеличивает эффективность действия электрического поля. Шлифовка мелким наждаком (№ 240) и прогрев шлифованных образцов при температурах, близких к температурам обжига, не снимает, но несколько уменьшает влияние шлифовки.

Выводы

1. Установлено, что шлифовка поликристаллических образцов BaTiO_3 с толщинами 0,2; 0,1; 0,05; 0,02 и 0,01 см по мере перехода к толщинам 0,05 см и меньшим вызывает уменьшение величины поляризации.
2. Установлено, что образцы той же толщины и той же массы с огненнополированными поверхностями (без шлифовки) с переходом к малым толщинам несколько повышают величину поляризации.

Пользуюсь случаем выразить благодарность А. М. Черепанову, под руководством которого были изготовлены образцы, и С. В. Богданову за дискуссию экспериментальных результатов.

Цитированная литература

1. Charles F., Pulvarti, Proc. Western Computers Conference, 140—149.— N.— Y., Feb., 1953.
2. Sawyer, Tower, Phys. Rev., 35, 269 (1930).

Г. П. МИХАЙЛОВ и А. М. ЛОБАНОВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

*(Тезисы доклада *)*

1. Изучение диэлектрических потерь и поляризации в широком диапазоне частот и температур показало, что эти свойства в основном имеют релаксационный характер.

2. По электрическим, механическим и другим свойствам установлено, что полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

3. Изучение диэлектрических потерь полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях показало, что этим потерям присущ ряд отличительных особенностей. Например, для потерь, наблюдаемых в высокоэластическом состоянии, релаксирующим элементом может являться сегмент, т. е. группа мономерных звеньев основной цепи; в стеклообразном же состоянии таковым может быть мономерное звено или боковые группы атомов цепи макромолекулы.

4. В соответствии с изложенным при определении времени релаксации по температурно-частотным зависимостям потерь, как диэлектрических, так и механических, между обоими рядами значений нередко наблюдается корреляция.

5. Полимеры, как синтетические, так и натуральные, по своей структуре могут быть кристаллическими и аморфными. Это вносит соответствующие особенности в зависимости потерь и поляризации от частоты и температуры. Такие полимеры, как полиэтиленететрафталат, политрифторэтилен и другие, могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях.

6. Кристаллизация резко снижает диэлектрические потери, связанные с сегментальным тепловым движением. Однако релаксационные диэлектрические потери, отображающие тепловое движение мономерных звеньев или полярных радикалов, меняются незначительно.

7. Определение эффективных дипольных моментов мономерных звеньев макромолекул полимеров показало, что к расчетам поляризации полимеров применимы теории, созданные для мономерных систем.

8. Значения эффективных дипольных моментов, рассчитанных на мономерное звено полимолекулы, показали, что преобладающее изменение величины этого момента обусловлено внутримолекулярным взаимодействием.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

* Основные положения доклада изложены в статье Г. П. Михайлова в «Успехах химии», 24, 875 (1955).

О. Б. ПТИЦЫН, Т. М. БИРШТЕЙН и Ю. А. ШАРОНОВ

ТЕОРИЯ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

(Тезисы доклада*)

1. Предложена теория дипольных моментов полимерных молекул, связывающая средний квадрат дипольного момента полимерных цепей с их химической структурой, стереоизомерией и заторможенностью внутреннего вращения. Теория относится к полимерам типа $(-CR_2-)_n$, $(-CH_2-CR_2-)_n$, $(-CH_2-CHR-)_n$ и $(-CHR-)_n$, где R — полярный привесок.

Наряду с первым приближением теории, учитывающим лишь взаимодействие между ближайшими группами цепи, получено и второе приближение, учитывающее взаимодействие и более отделенных групп.

2. Показано, что дипольный момент резко зависит от стереоизомерии цепи: для цепей типа $(-CH_2-CHR-)_n$ и особенно $(-CHR-)_n$ с жестко присоединенными диполями дипольный момент значительно меньше при dl -, чем при dd -расположении полярных групп (при одинаковых условиях внутреннего вращения в цепи). Показано также, что в цепях типа $(-CH_2-CHR-)_n$ с жестко присоединенными диполями дипольный момент зависит от того, какие привески — полярные или неполярные — сильнее отталкиваются друг от друга (в первом случае он значительно меньше, чем во втором). Если в полярных привесках осуществляется внутреннее вращение, то дипольный момент в первом приближении не зависит от структуры цепи.

3. Сопоставление теории с экспериментальными данными по поли- r -галогидостиролам и полихлорвинилу показывает, что в цепях этих полимеров фенильные группы или атомы хлора отталкиваются друг от друга сильнее, чем атомы водорода. Степень заторможенности вращения в этих полимерах, определенная из экспериментальных данных по дипольным моментам, примерно согласуется с данными, полученными из размеров молекул и фотоэластического эффекта.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

* Подробно см. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ, 24, 1998 (1954); О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, ЖТФ 27, 2744 (1957).

С. П. КАБИН и Г. Н. МИХАЙЛОВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НЕПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полиэтилен — высокомолекулярный продукт полимеризации этиленового газа в присутствии катализаторов.

Молекула полиэтилена в основном представляет собой более или менее разветвленную цепь из последовательно сочлененных групп CH_2 . Линейное строение значительных участков молекулы полиэтилена обуславливает его способность к кристаллизации. Наличие кристаллитов, температура полного плавления которых $110-140^\circ$, обуславливает отсутствие текучести изделий из полиэтилена в широком интервале температур. Присутствие аморфных участков позволяет полиэтилену сохранять эластичность в интервале отрицательных температур до $-60 \div -70^\circ$. Данные обстоятельства в сочетании с высокой химической стойкостью и малыми диэлектрическими потерями делают полиэтилен незаменимым в ряде отраслей промышленности.

В настоящее время полиэтилен находит все большее применение. Изделия из полиэтилена распространяются в быту, в медицине, полиэтилен применяется при изготовлении антикоррозийных покрытий оболочек воздушных шаров, в качестве изоляции высокочастотных кабелей, где полиэтиленовая изоляция в ряде случаев позволяет заменить дорогостоящие покрытия кабелей.

Целью настоящего доклада является сообщение о результатах исследований диэлектрических свойств неполярных кристаллизующихся полимеров: полиэтилена и политетрафторэтилена [1]. Данные исследования имеют не только практический, но и научный интерес, так как оба эти полимера являются типичными представителями класса кристаллизующихся полимеров, закономерности для которых в целом ряде случаев существенно отличаются от свойств аморфных.

В работах [2—5] исследовались диэлектрические свойства полиэтилена при различных частотах и при различных температурах в зависимости от структуры.

На рис. 1 приведена кривая зависимости $\text{tg } \delta$ полиэтилена от температуры. Из графика видно, что для данного полимера мы наблюдаем три области релаксационных диэлектрических потерь, которые обычно связывают с наличием полярных радикалов в макромолекуле полимера. При повышении температуры максимумы этих потерь смещаются так, что при $t = 20^\circ$ наивероятнейшие времена релаксации имеют значение $\tau_1 = 10^{-2}$ сек, $\tau_2 = 10^{-5}$ сек, $\tau_3 = 10^{-9}$ сек. Как указано в работе [6], для аморфных полимеров (например, для гомологического ряда ацеталей поливинилового спирта) характерно наличие двух областей релаксационных потерь. Одна наблюдается в интервале высокоэластичности полимера,

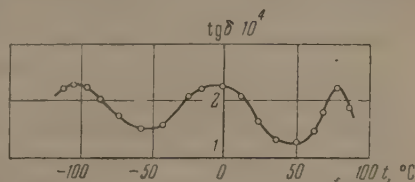
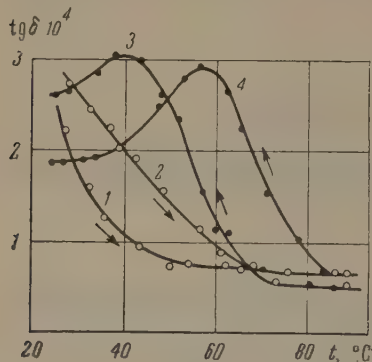


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры на частоте $f = 50 \text{ kHz}$ для полиэтилена

другая — ниже температуры стеклования. В кристаллическом полиэтилене мы наблюдаем наличие третьей области потерь, которые получили название потерь низкочастотной релаксации [4, 5]. Для выяснения природы этих потерь был проделан ряд опытов, результаты которых опубликованы в работе [3].



На рис. 2 представлена зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для потерь низкочастотной релаксации полиэтилена, быстро охлажденного из расплавленного состояния, т. е. с меньшей степенью кристалличности. Из графика видно, что у

Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температур на частоте $f = 10 \text{ kHz}$ для полиэтилена, быстро охлажденного из расплавленного состояния. Стрелками указан ход изменения температуры. Приведены кривые для двух образцов

данного полимера потери низкочастотной релаксации отсутствуют. Они появляются при медленном охлаждении полиэтилена из расплавленного состояния. Одновременно уменьшается величина потерь среднечастотной релаксации ($\tau_2 = 10^{-5}$ сек при $t = 20^\circ$). Данное обстоятельство позволяет предполагать, что указанные потери низкочастотной релаксации обусловлены полярными радикалами, связанными с теми аморфными участками, состояние которых существенно меняется с изменением степени кристалличности.

Как известно, мономерное звено молекулы полиэтилена неполярно. Между тем, как было указано выше, в полиэтилене наблюдаются релаксационные диэлектрические потери, обусловленные наличием полярных радикалов. В работе [7] исследовался спектр поглощения инфракрасных лучей в полиэтилене, подвергавшемся и не подвергавшемся термической обработке. Было замечено, что при окислении полиэтилена резко возрастает количество полярных радикалов $\text{C}=\text{O}$ в его молекуле. В остальном же существенных изменений не обнаружено.

В работах [2, 4] было показано, что при термической обработке полиэтилена релаксационные диэлектрические потери возрастают по величине, не изменяя своего положения по частоте и температуре. Отмеченные обстоятельства позволяют считать, что релаксационные диэлектрические потери в полиэтилене обусловлены полярными радикалами $\text{C}=\text{O}$, небольшое количество которых может входить при полимеризации в молекулу полиэтилена, особенно, если процесс идет при повышенных температурах в присутствии кислорода.

В целях более детального изучения природы диэлектрических потерь в полиэтилене нами производились измерения механических потерь в данном полимере в диапазоне ультразвуковых частот. Измерения производились импульсным методом в жидкостной ванне. По изменению амплитуды ультразвукового импульса продольных механических колебаний после прохождения через образец рассчитывался амплитудный коэффициент поглощения α в образце. Время запаздывания импульса после прохождения через образец давало возможность определить скорость ультразвука в полиэтилене v . Тангенс угла механических потерь рассчитывался по формуле

$$\text{tg } \delta_{\text{мех}} = \frac{\alpha v}{\pi f},$$

где f — частота ультразвуковых колебаний.

На рис. 3 представлена зависимость $\alpha\lambda = \pi \cdot \text{tg} \delta_{\text{мех}}$ от температуры для полиэтилена. Из графика видно, что для механических потерь в данном случае наблюдаются две области релаксационных потерь, которые по положению аналогичны диэлектрическим потерям высокочастотной и среднечастотной релаксации.

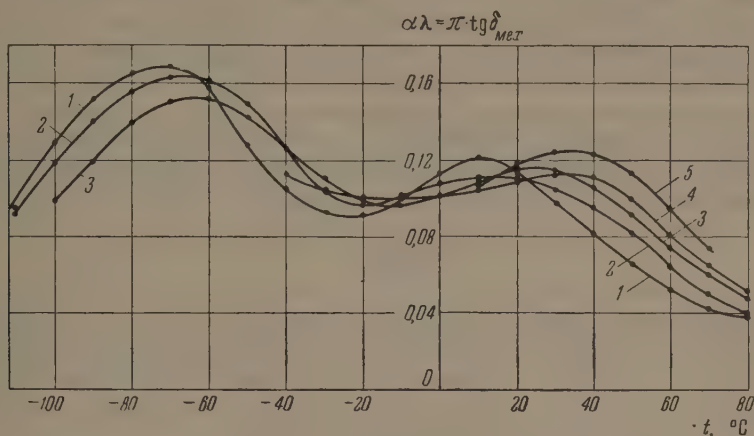


Рис. 3. Зависимость $\alpha\lambda = \pi \text{tg} \delta_{\text{мех}}$ для полиэтилена

На рис. 4 (кривые 1 и 2) представлена зависимость $\lg f_{\text{max}}$ от $1/T$ механических и диэлектрических потерь полиэтилена. Из графиков видно, что времена релаксации хорошо удовлетворяют соотношению

$$\frac{1}{\tau} = f_{\text{max}} = f_0 \cdot e^{-\frac{U}{RT}},$$

(где f — частота, соответствующая максимуму потерь, U — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура) и совпадают для электрических и механических потерь. Это показывает, что в данном случае полярные радикалы связаны с участками макромолекул полимера, движение которых также обуславливает и их механические релаксационные потери. Энергия активации соответственно для потерь низкочастотной, среднечастотной и высокочастотной релаксации имеет значения: $U_1 = 25$ ккал моль⁻¹, $U_2 = 16$ ккал моль⁻¹, $U_3 = 11$ ккал моль⁻¹.

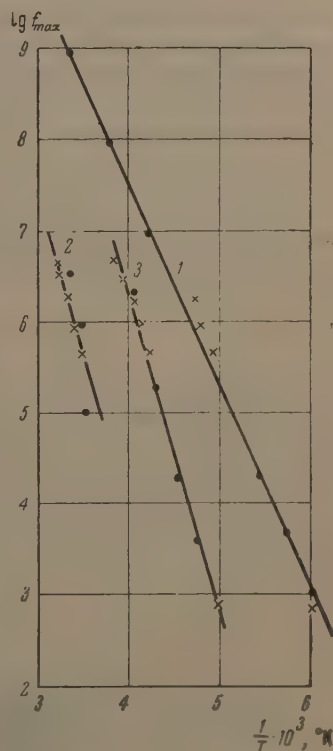


Рис. 4. Зависимость $\lg f_{\text{max}} = \varphi(1/T)$ для полиэтилена (кривые 1 и 2) и политетрафторэтилена (кривая 3). Точками обозначены данные для диэлектрических потерь, крестиками — для механических

Другим кристаллизующимся неполярным полимером является политетрафторэтилен. Этот полимер сочетает в себе высокие диэлектрические свойства, эластичность и химическую инертность с исключительно высокой теплостойкостью (до 350°), что делает его незаменимым в некоторых

специальных случаях. Однако производство его в настоящее время ограничено ввиду дороговизны получения данного полимера. Результаты исследований диэлектрических свойств политетрафторэтилена опубликованы нами в работе [8]. В результате этих исследований было выяснено, что в политетрафторэтилене в интервале температур $-60 \div +300^\circ$ наблюдается лишь одна область релаксационных диэлектрических потерь. С увеличением степени кристалличности полимера величина этих потерь уменьшалась. Это дало основание предполагать, что данные потери связаны с небольшим количеством полярных радикалов, входящих в участки макромолекул аморфных областей политетрафторэтилена. Последнее обстоятельство подтверждается фактом совпадения времен релаксации для механических и диэлектрических потерь политетрафторэтилена.

Выводы

Результаты исследований диэлектрических свойств неполярных кристаллических полимеров полиэтилена и политетрафторэтилена показали.

1. Как в том, так и в другом полимере могут наблюдаться релаксационные диэлектрические потери, обусловленные инородными полярными радикалами, входящими в молекулу полимера.

2. В случае полиэтилена наблюдаются при данной температуре три релаксационных процесса, что отличает его от аморфных полимеров.

3. Величина потерь среднечастотной релаксации возрастает с уменьшением степени кристалличности полимера, а величина потерь низкочастотной релаксации падает.

4. Для полиэтилена и политетрафторэтилена релаксационные процессы проявляются на частотах 10^4 — 10^7 Hz и могут быть описаны одинаковыми временами релаксации и одной и той же энергией активации для механических и диэлектрических потерь. Такое совпадение подтверждает предположение об общности молекулярных механизмов, лежащих в основе диэлектрических и механических релаксационных процессов.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина
Институт высокомолекулярных
соединений Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Диндес А. И., Лосев И. П., *Успехи химии*, **20**, вып. 4, 430 (1951).
2. Михайлов Г. П., Борисова Т. И., *ЖТФ*, **12**, 2154 (1953).
3. Михайлов Г. П., Лобанов А. М., Сажин Б. И., *ЖТФ*, **24**, 9 (1954).
4. Михайлов Г. П., Кабин С. П., Сажин Б. И., *ЖТФ*, **25**, 4 (1955).
5. Михайлов Г. П., Сажин Б. И., Кабин С. П., *Вест. ЛПИ*, **81**, 1955.
6. Михайлов Г. П., *Успехи химии*, **24**, вып. 7 (1955).
7. Cross, Richards, Willies, *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 30 (1952).
8. Михайлов Г. П., Кабин С. П., Смолянский А. Л., *ЖТФ*, **25**, 12 (1955).

ПРЕНЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Г. П. МИХАЙЛОВА и А. М. ЛОБАНОВА; С. П. КАБИНА и Г. П. МИХАЙЛОВА

М. П. Тонконогов. — Работы группы проф. Михайлова представляют весьма полное и до известной степени законченное исследование диэлектрических потерь в полимерах. Результаты экспериментов качественно объясняются на основе теории Дебая и Кирквуда, что позволяет также провести количественные оценки (например, вычислить дипольные моменты молекул). Однако более последовательным было бы

применение к полимерам кинетического уравнения для ориентации диполей во внешнем поле, о котором докладывал т. Ляст. Для кристаллов решение этого уравнения в первом приближении позволяет найти $\operatorname{tg} \delta$, который в этом случае зависит не только от частоты, температуры и молекулярных констант, но и от числа диполей в единице объема и от числа вакантных узлов в единице объема. Результаты решения позволяют объяснить следующие экспериментальные факты, казавшиеся ранее загадочными.

1. Если на процесс диэлектрической релаксации накладывается процесс дегидратации, то максимум в температурной зависимости угла потерь с увеличением частоты может смещаться при некоторых условиях в сторону низких температур (опыты А. П. Изергина с кристаллогидратами). Это явление можно объяснить, если учесть, что при гидратации кристаллогидратов число диполей в единице объема уменьшается, а число вакантных углов растет. Наложение этих противоположно действующих факторов приводит к тому, что максимум в температурной зависимости угла потерь с увеличением частоты может сместиться в сторону низких температур; возможно также, что максимум в температурной зависимости угла потерь может при увеличении частоты проявляться при одной и той же температуре. Этот эффект еще не наблюдался. Весьма возможно, что он проявляется в опытах, изложенных в докладе К. А. Водопьянова и И. Г. Ворожцовой.

2. Известно, что диэлектрическая проницаемость неорганических кристаллов, содержащих полярные молекулы, слабо изменяется с частотой и температурой в области максимумов угла потерь. Строгий расчет показывает, что та часть диэлектрической проницаемости, которая обусловлена ориентационными явлениями, очень мала; ее изменение составляет лишь ничтожную часть полного значения диэлектрической проницаемости.

Г. И. Ск а н а в и (по докладу С. П. Кабина и Г. П. Михайлова).— Жаль, что в работе не была применена методика измерения очень малых потерь (порядка 10^{-5}). Авторы поэтому принуждены были исследовать потери в политетрафторэтилене (тефлоне) лишь в узком интервале температур вблизи релаксационного максимума. Следует все же отметить, что обнаружение релаксационных максимумов $\operatorname{tg} \delta$ в тефлоне само по себе представляет интерес.

А. Н. ГУБКИН и Г. И. СКАНАВИ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

1. Свыше 60 диэлектриков изучено в отношении возможности получения из них электретов — в основном органические вещества: воски, смолы, углеводороды, различные сорта резины, полимеры, твердые кислоты и спирты и т. п. [1—6].

Неорганические вещества в этом отношении изучались мало, и сведения о них весьма противоречивы. Исследовались: стекла, сера, нафталин, сульфат кальция, хлористый натрий и др. [4, 5, 7]. В программе заседаний Американского физического общества за 1953 г. упоминается и об электретоподобном поведении заполяризованных в поле образцов из титаната бария [8]. Однако авторы связывают полученный результат с сегнетоэлектрическими свойствами BaTiO_3 . Получение и исследование свойств электретов из неорганических поликристаллических диэлектриков (так называемых керамических диэлектриков), не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, до сего времени не предпринималось.

Большинство известных электретов готовится из диэлектриков, содержащих полярные группы, и гетерозаряд в них, по всей видимости, обусловлен «замороженной» дипольной поляризацией. Возникает вопрос: можно ли получить электрет из ионных диэлектриков и каковы основные свойства такого электрета? Представляет интерес также изучить возможность получения стабильных электретов и исследовать факторы, влияющие на эту стабильность. Не менее интересен вопрос и о максимально возможной величине заряда электрета и о доступности экспериментального определения гетеро- и гомозаряда в отдельности. Желая ответить на эти вопросы, мы предприняли исследование, в котором была поставлена задача получения электретов из неорганических диэлектриков, не содержащих полярных групп, и изучения свойств этих электретов.

2. Исследовались поликристаллические диэлектрики с различной диэлектрической проницаемостью: титанаты магния, кальция, стронция, цинка, висмута, стронций-висмут титанаты, метатитанат бария и тетратитанат бария, стеатит и фарфор (марка М-23). Кроме этих поликристаллических материалов, исследовались некоторые твердо аморфные и монокристаллические диэлектрики: монокристаллы KBr , обычное стекло, стекло пирекс, плавленый кварц. Краткая характеристика исследуемых материалов приведена в табл. 1. Предполагалось, что такой выбор материалов должен дать ответ на вопрос, из какого класса неорганических диэлектриков возможно получение электретов.

После поляризации образца измерялась некоторая эффективная поверхностная плотность зарядов σ на его поверхности. Измерения производились при помощи метода электростатической индукции, который подробно описан в литературе по электретам.

Плотность заряда измерялась на двух противоположных поверхностях электрета, из которых одну, обращенную к отрицательному при поляризации электроду, мы назовем отрицательной, а другую — положительной. Как правило, заряды на разных поверхностях по величине различались незначительно.

Таблица 1

Краткая характеристика материалов, испытанных в качестве электретов

Материал	При комнатной температуре		Род проводимости	Вид поляризации
	ε	$\gamma, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$		
MgTiO ₃	16	10^{-13} — 10^{-14}	Электронная до 800°	Электронного и ионного смещения
ZnTiO ₃	22	10^{-12} — 10^{-13}	Электронная до 300°	
BaO·4TiO ₂	28	10^{-13} — 10^{-14}	Электронная до 800°	
Титанатвисмута	80	10^{-12} — 10^{-13}	—	Электронного и ионного смещения, релаксационная
CaTiO ₃	150	10^{-12} — 10^{-13}	Электронная до 800°	Электронного и ионного смещения
SrTiO ₃	175	10^{-10} — 10^{-12}		
Стронций-висмут-титанат	750	10^{-13} — 10^{-15}	—	Электронного и ионного смещения, релаксационная
BaTiO ₃	1200	10^{-10} — 10^{-12}	Электронная до 800°	Сегнетоэлектрик
Стеатит	4—5	10^{-14} — 10^{-15}	Электронная и ионная	Электронного и ионного смещения
Фарфор (М-23)	4—6	10^{-12} — 10^{-13}		
Стекло (обычное)	7—8	10^{-10} — 10^{-11}	Ионная и электронная (после отформовки)	Электронного и ионного смещения; слабо выраженная релаксационная
Стекло (пирекс)	5,8	10^{-14}		
Кварц (плавленый)	3,7	10^{-15}	Электронная и ионная	Электронного и ионного смещения
КВг (кристаллический)	4,7	10^{-14}	Ионная	

Полученные электреты завертывались в свинцовую фольгу и хранились в эксикаторах при влажности 35%.

Измерение поверхностной плотности зарядов проводилось в следующем порядке: первый месяц после поляризации σ измерялась каждый день, второй и третий месяцы — один раз в неделю и затем один раз в месяц. Как будет видно из дальнейшего, порядок и частота измерений несколько влияют на измеренное значение σ .

Первый цикл результатов получен при следующем режиме поляризации образцов из исследуемых материалов: образец помещался в электрическое поле напряженностью 20 kV см^{-1} , 30 мин выдерживался при комнатной температуре, затем температура повышалась в течение 2 час до 200° , далее образец 2 часа выдерживался при этой температуре и в течение 2 час температура снижалась до 60 — 80° . Диаметр тщательно отшлифованных образцов был равен приблизительно 60 мм, толщина — 5,0 мм; электроды представляли собой шлифованные латунные диски ϕ 30,0 мм.

Экспериментальные данные представлены в табл. 2. Величина напряженности поля и температура выдержки при поляризации ряда материалов лимитировались их прочностью по отношению к тепловому пробою. Некоторые материалы не могли быть заполяризованы в указанном в таблице режиме, так как не обладают достаточной прочностью по отношению к тепловому пробою. Для таких материалов был использован по возможности близкий к основному режим поляризации. Результаты измерений σ даны только для отрицательной стороны электрета. Отрицательный знак σ соответствует гомозаряду, положительный знак — ге-

Таблица 2

Материал	Максимальный ток во время поляризации, А	$\sigma \cdot 10^9$ (С см ⁻²) после поляризации (для отрицательной стороны электрета)				
		через 30 мин	через 10 дн.	через 1 мес.	через 3 мес.	через 7 мес.
MgTiO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$	-1,9	-1,4	-0,5	-0,5	-0,5
ZnTiO ₃	$3,4 \cdot 10^{-6}$	-0,3	-0,2	-0,3	-0,4	Нет
BaO·4TiO ₂	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-1,1	-2,8	-0,2	-1,6	-1,4
Титанат висмута ¹	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-10,0	-6,8	-3,9	-4,2	-1,8
CaTiO ₃	$5,0 \cdot 10^{-8}$	-5,3	-10,5	-5,8	-9,6	-4,2
SrTiO ₃	$3,4 \cdot 10^{-7}$	-1,7	-2,2	-0,1	-0,7	-0,7
Стронций-висмут-титанат ²	$7,0 \cdot 10^{-7}$	-3,4	-0,2	-0,8	Данные еще не получены	-1,1
BaTiO ₃ ¹	$5,9 \cdot 10^{-4}$	-15,4	-2,0	-0,04		
Стеатит	$3,5 \cdot 10^{-7}$	-0,3	-2,1	-1,5	Данные еще не получены	Нет
Фарфор (М-23) ³	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Нет	Нет	Нет		
Стекло (обычное) ⁴	$15 \cdot 10^{-6}$	»	»	»	Нет	Данные еще не получены
Стекло (пирекс) ¹	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-00,7	»	»		
Кварц (плавленый)	$3,5 \cdot 10^{-9}$	Нет	»	»	»	Данные еще не получены
КВг (кристаллический) ¹	$1,5 \cdot 10^{-5}$	»	»	»	»	

¹ Образцы заполяризованы при 10 kV см⁻¹.

² Толщина образцов 3,55 мм.

³ Образцы заполяризованы при 10 kV см⁻¹. Выдержка при 175°.

⁴ Выдержка при 50°.

терозаряду. Как видно из табл. 2, для всех материалов получаются гомозаряды.

Далее, образцы из всех исследуемых материалов поляризовались при напряженности поля 5 kV см⁻¹ при тех же прочих условиях. Результаты представлены в табл. 3. В этом случае из многих материалов получаются электреты, обладающие гетерозарядом.

Из табл. 2 и 3 следует, что не все из исследуемых материалов становятся электретами при их поляризации в указанных режимах. Такие материалы, как обычное стекло, стекло пирекс, монокристаллы КВг, плавленый кварц, фарфор, или совсем не приобретают зарядов, или заряды на них в течение нескольких дней исчезают. Ниже речь будет идти только о материалах, которые сохраняют значительное время заряды разных знаков.

Надо заметить, что обычно на образцах, еще не подверженных действию поля, имеются поверхностные заряды; их возникновение связано с обработкой материала, трением и т. д. Поверхностные заряды особенно значительны у материалов с большим удельным сопротивлением (например, у кварца). Однако эти заряды имеют сравнительно небольшую величину и одинаковые знаки на противоположных сторонах образца, поэтому вносимая ими в измерение σ погрешность невелика. Мы считали, что если при небольшой абсолютной величине зарядов полярность их на разных концах образца одинакова, то образец не имеет тех зарядов, которые характерны для образования электретов; в этом случае в графе σ табл. 2 и 3 представлено «нет».

На рис. 1 представлена зависимость σ от времени в первый месяц для образцов из стеатита, заполяризованных при 20 kV см⁻¹. Как видно из рис. 1, σ со временем изменяется скачкообразно с тенденцией к снижению. По-видимому, скачкообразный характер кривой связан с изменениями окружающей температуры и влажности, а уменьшение σ по величине — с частотой измерения (рис. 5—10). На рис. 2 представлены аналогичные результаты при поляризации в поле 5 kV см⁻¹. Как видно из рис. 2, гетерозаряд электрета из стеатита спадает до нуля приблизительно за 5 дней,

Таблица 3

Материал	Максималь- ный ток во время поляри- зации, А	$\sigma \cdot 10^9$ (С см ⁻²) после поляризации (для отрицательной стороны электрета)				
		через 30 мин	через 10 дн.	через 1 мес.	через 3 мес.	через 7 мес.
MgTiO ₃ (P-15)	$0,26 \cdot 10^{-10}$	+1,8	0,0	-0,5	-0,8	Данные еще не получены -0,2
ZnTiO ₃	$0,11 \cdot 10^{-6}$	-1,5	-0,3	-0,3	-0,3	
BaO·4TiO ₂	$0,24 \cdot 10^{-7}$	-1,3	-0,3	Данные еще не получены	-1,8	
Титанат висму- та	$13 \cdot 10^{-6}$	-2,6	-0,9			-0,7
CaTiO ₃	$0,33 \cdot 10^{-8}$	-6,3	-3,3	Данные еще не получены	Нет	Данные еще не получены
SrTiO ₃	$0,07 \cdot 10^{-7}$	-4,4	Нет			
Стронций-вис- мут-титанат	$0,15 \cdot 10^{-6}$	-9,5	-1,7	Данные еще не получены -0,6	-1,0	Данные еще не получены
BaTiO ₃	$89 \cdot 10^{-6}$	-1,3	-0,9			
Стеатит	$0,05 \cdot 10^{-6}$	+2,2	Нет	Нет	Данные еще не получены	Данные еще не получены
Фарфор (М-23)	$8 \cdot 10^{-4}$	Нет	Нет	Нет		
Стекло (обыч- ное)	$0,43 \cdot 10^{-6}$	-0,06	»	Данные еще не получены	Данные еще не получены	
Стекло (пирекс)	$52 \cdot 10^{-6}$	+0,08	»			
Кварц (плав- ленный)	$7 \cdot 10^{-6}$	+3,0	»	»		
КВг (кристал- лический)	$3,5 \cdot 10^{-6}$	Нет	»	»		

а затем превращается в гомозаряд, который изменяется со временем незначительно. На рис. 3 и 4 такие же зависимости представлены для образцов из CaTiO₃. Аналогичные результаты получены и для остальных исследуемых материалов, причем обращение знака заряда наблюдалось только на образцах из MgTiO₃ (М-40, Р-15) и стеатита. Остальные исследуемые

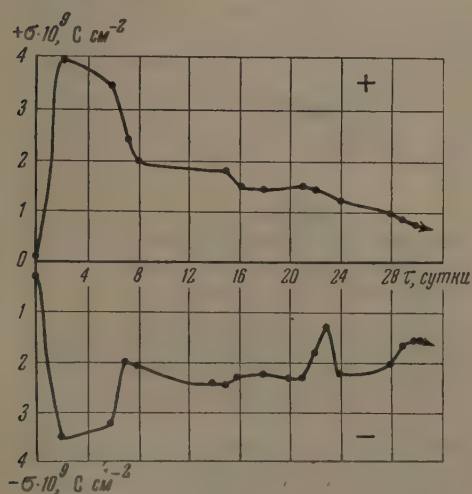


Рис. 1

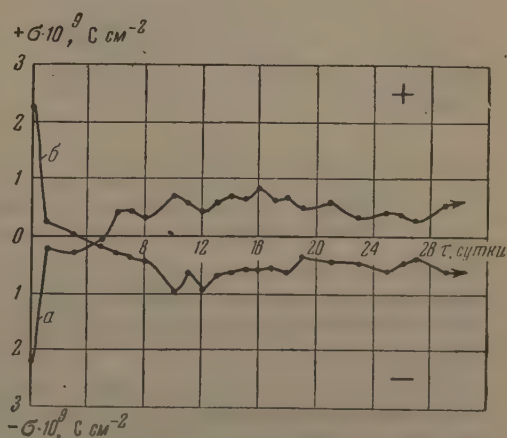


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности заряда от времени τ за первый месяц для электрета из стеатита, запольризованного в поле 20 кВ см^{-1} (толщина образца $5,0 \text{ мм}$). Верхняя кривая (+) соответствует положительной стороне образца, нижняя (-) — отрицательной

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но напряженность поляризирующего поля равна 5 кВ см^{-1} . Кривая а соответствует положительной стороне образца, кривая б — отрицательной

материалы после поляризации как при 20 kV см^{-1} , так и при 5 kV см^{-1} приобретали только гомозаряды, которые, правда, имели весьма различную величину.

На рис. 5—9 представлено, как зависит σ от времени по месяцам для нескольких из полученных электретов. Аналогичные зависимости имеют и остальные электреты. Для сравнения на рис. 10 приведена зависимость σ

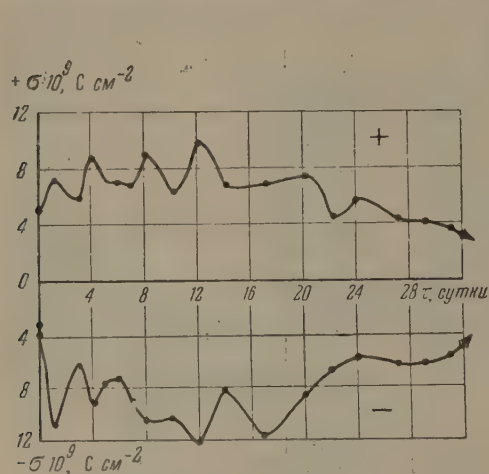


Рис. 3

Рис. 3. То же, что на рис. 1, но для электрета из титаната кальция

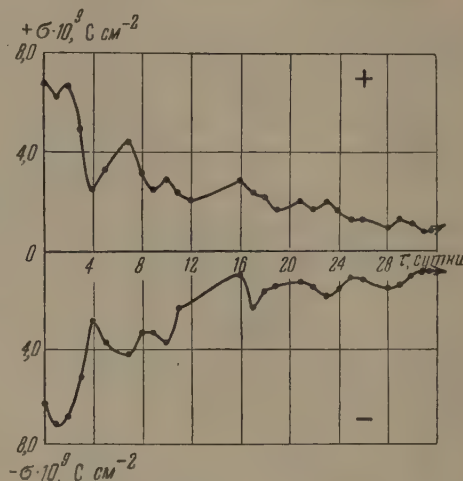


Рис. 4

Рис. 4. То же, что на рис. 2, но для электрета из титаната кальция

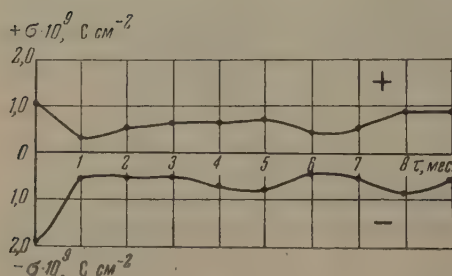


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость поверхностной плотности заряда от времени τ (по месяцам) для электрета из титаната магния, заполяризованного в поле 20 kV см^{-1}

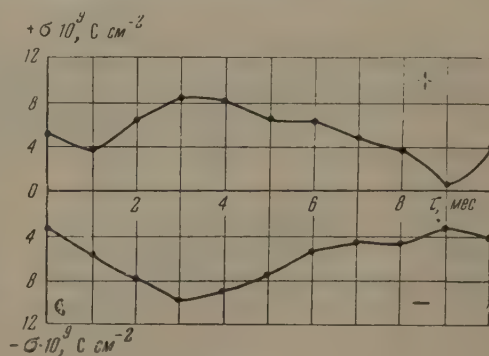


Рис. 6

Рис. 6. То же, что на рис. 5, но для электрета из титаната кальция

от времени в течение нескольких месяцев для электрета из CaTiO_3 после поляризации в поле 5 kV см^{-1} (табл. 3). Следует отметить, что полученные ранее контрольные образцы электретов из MgTiO_3 сохраняют свои заряды свыше 2 лет.

В качестве примера на рис. 11 представлены результаты измерения тока при поляризации образцов из CaTiO_3 . Из рис. 11, а также из данных по измерению тока при поляризации остальных диэлектриков, которые здесь не приведены, следует, что никаких аномалий в кривой изменения тока со временем и с температурой не наблюдается.

3. Следующая часть работы посвящена определению оптимального режима при поляризации полученных новых электретов. С этой целью выяснялось, как зависят свойства электретов от времени выдержки, температуры выдержки, напряженности поля, толщины образцов. При этих исследованиях образцы сначала нагревались до температуры выдержки

без включения поля, затем после достижения этой температуры накладывается поле.

Результаты исследования зависимости величины поверхностной плотности заряда σ , которую получают электреты из $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$ во время поляризации, от времени выдержки представлены на рис. 12. Время выдержи-

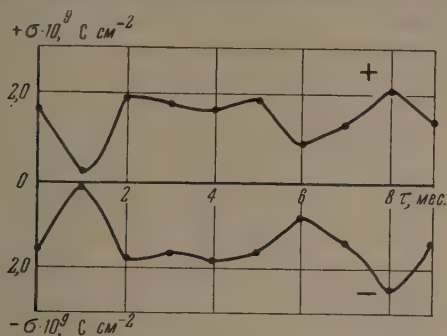


Рис. 7

Рис. 7. То же, что на рис. 5, но для электрета из тетратитаната бария

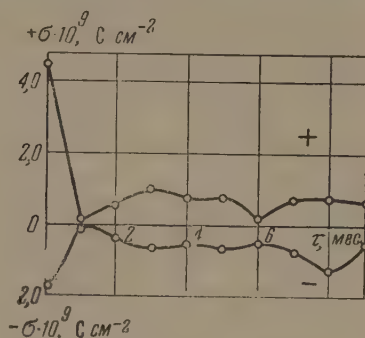


Рис. 8

Рис. 8. То же, что на рис. 5, но для электрета из титаната стронция

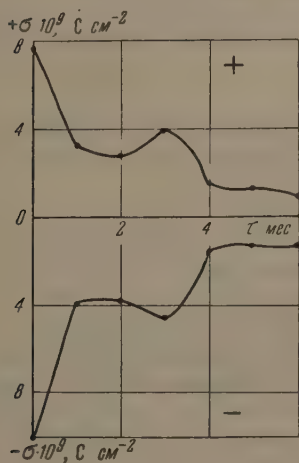


Рис. 9

Рис. 9. То же, что на рис. 5, но для электрета из титаната висмута ($E=10 \text{ kV cm}^{-1}$)

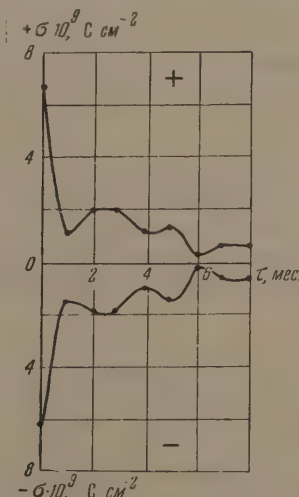


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость поверхностной плотности заряда σ от времени τ (по месяцам) для электрета из титаната кальция, заполяризованного в поле 5 kV cm^{-1}

ки образца при температуре 200° изменялось от 5 мин до 6 час при неизменной напряженности поля ($E = 20 \text{ kV cm}^{-1}$) и постоянном времени охлаждения образца (4 часа). Таким образом, общее время поляризации образца изменялось от 4 до 10 час. Как следует из рис. 12, длительность времени выдержки не влияет существенно на величину поверхностной плотности заряда и на ее зависимость от времени. По-видимому, следует считать, что 4-часовое охлаждение образца в поле при 5-минутной выдержке достаточно для приобретения максимальной при этом режиме поляризации заряда.

На рис. 13 представлены данные, показывающие, как зависит величина σ электретов из CaTiO_3 от температуры выдержки при поляризации. Температура выдержки изменялась от комнатной до 300° , напряженность поля была равна 20 kV cm^{-1} , время выдержки — 30 мин, время охла-

ждения — 4 час. Как следует из рис. 13, наблюдается некоторая зависимость от температуры выдержки, меняющая свой характер со временем. По-видимому, следует считать, что температура 200° является оптимальной для этих диэлектриков. Надо заметить, что температура 300° оказывается предельной для этого класса материалов, так как при более

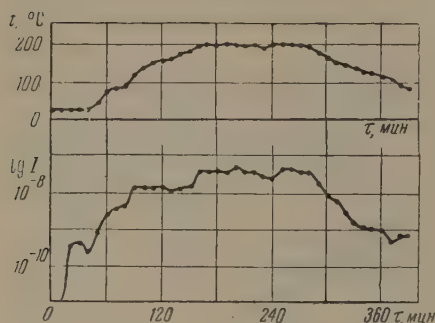


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость тока поляризации I (в А) от времени τ и температуры для образца из титаната кальция ($E = 20 \text{ kV cm}^{-1}$). Изменение температуры образца во время измерения тока показано в верхней части графика

Рис. 12. Зависимость σ от времени τ выдержки при поляризации для электретов из тетратитаната бария ($E = 20 \text{ kV cm}^{-1}$). Промежуток времени $\Delta\tau$ между поляризацией и измерением: 1 — $\Delta\tau = 30$ мин, 2 — $\Delta\tau = 10$ суток, 3 — $\Delta\tau = 30$ суток

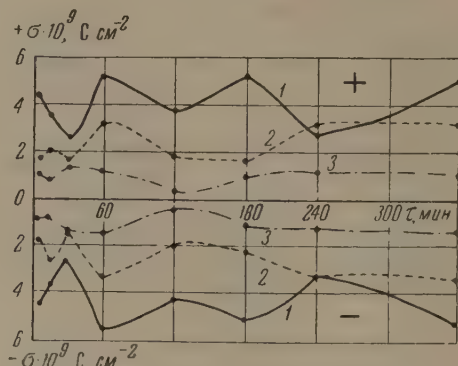


Рис. 12

высокой температуре имеет место либо тепловой пробой при $E = 10 \div 20 \text{ kV cm}^{-1}$, либо происходят химические изменения материала, связанные с возрастанием проводимости.

Весьма существенно было проследить, как изменяется величина поверхностной плотности заряда в зависимости от напряженности прикладываемого поля. Такие данные показаны на рис. 14 и 15. Рис. 14 получен для электретов из MgTiO_3 (Р-15), а рис. 15 — для CaTiO_3 . Напряженность поля изменялась от 100 V cm^{-1} до $40 \div 60 \text{ kV cm}^{-1}$ при одинаковой толщине образцов $5,0 \text{ мм}$. Время выдержки было равно 2 час, температура выдержки 200° и время охлаждения равнялось 4 час.

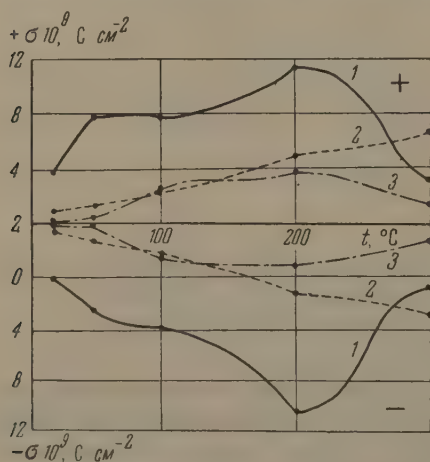


Рис. 13. Зависимость σ от температуры выдержки при поляризации для электретов из титаната кальция ($E = 20 \text{ kV cm}^{-1}$). Обозначения те же, что и на рис. 12

Из рис. 14 и 15 следует, что в области гомозаряда σ , вообще говоря, растет при увеличении E . При $E < 10 \text{ kV cm}^{-1}$ у электретов из MgTiO_3 наблюдается гетерозаряд, который затем превращается в гомозаряд (при $E = 5 \text{ kV cm}^{-1}$) или спадает до нуля (при $E < 5 \text{ kV cm}^{-1}$). Первое время после обращения гомозаряд имеет значительно большую величину, чем следует из экстраполяции кривой к соответствующей напряженности, но затем со временем снижается, и σ возрастает с ростом E .

У электретов из CaTiO_3 гетерозаряд получен не был даже при малых полях вплоть до $E = 100 \text{ V cm}^{-1}$. По-видимому, это связано с тем, что

диэлектрическая проницаемость этого материала велика ($\epsilon \approx 150$), тогда как ϵ титаната магния значительно ниже ($\epsilon \approx 15$).

Необходимо заметить, что при напряженности поля ниже 5 kV см^{-1} «электреты» из MgTiO_3 очень неустойчивы — «время их жизни» определяется днями. Поэтому вообще их не следует, по нашему мнению, считать электретами в общепринятом смысле. При $E = 60 \text{ kV см}^{-1}$ у электретов из этого материала наблюдаются очень большие заряды* ($\sigma \approx 100 \cdot 10^{-4} \text{ С см}^{-2}$,

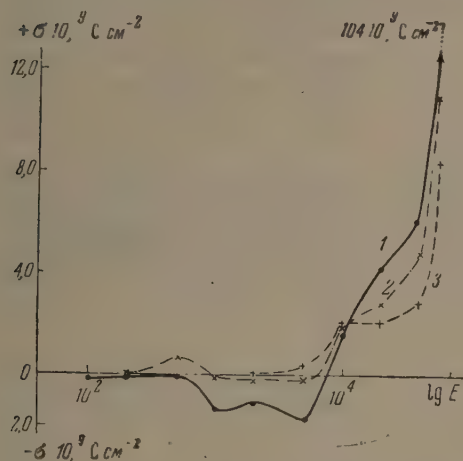


Рис. 14

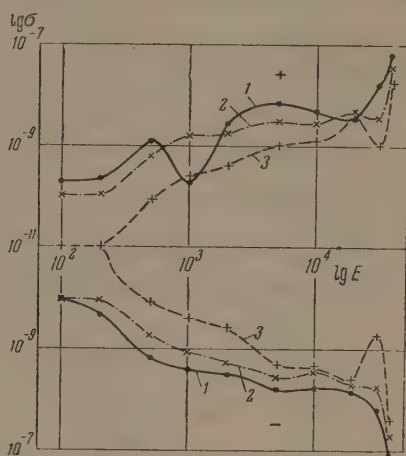


Рис. 15

Рис. 14. Зависимость σ от напряженности поля E (В см^{-1}), при которой происходит поляризация, для электретов из титаната магния (результаты приведены только для положительной стороны электрета)
Обозначения те же, что и на рис. 12

Рис. 15. То же, что на рис. 14, но для электретов из титаната кальция

которые, однако, в течение нескольких дней спадают примерно в 10 раз. У электретов из CaTiO_3 плавного роста гомозаряда при увеличении E не наблюдается, хотя при $E = 60 \text{ kV см}^{-1}$ также получаются очень большие заряды $(2 \div 4) \cdot 10^{-8} \text{ С см}^{-2}$, которые в течение месяца почти не изменяются.

В короткой заметке Яманаки [9] было сообщено, что электреты из карнаубского воска имеют различные свойства при условии, если они получены при разных напряжениях, но при одной напряженности поля. (Напряженность была равна 7 kV см^{-1} ; при 1 kV был получен гетерозаряд, который быстро спадал со временем; при $1 \div 3 \text{ kV}$ — гетерозаряд, обращающийся в гомозаряд; при более высоких напряжениях — гомозаряд). Автор заметки предполагает, что распределение поля внутри электрета оказывает существенное влияние на образование гомозаряда.

С целью более полной характеристики новых электретов нами было предпринято аналогичное исследование на образцах из CaTiO_3 . Соответствующие результаты представлены на рис. 16. Как следует из графика, существенной зависимости свойств электрета от прикладываемого напряжения при $E = \text{const}$ не получено.

Для того чтобы выяснить роль нагревания при получении электретов, ряд образцов был заполяризован при комнатной температуре. Оказалось, что в этом случае также можно получить значительные заряды на поверхности образца. Величина этих зарядов, однако, несколько ниже, чем при

* Диаметр электродов при поляризации образцов в поле 60 kV см^{-1} был равен 10 мм , тогда как во всех остальных случаях он равнялся 30 мм .

нагревании. Кроме того, заряд более резко падает со временем, не переходя через характерный для электретов максимум гомозаряда.

На рис. 17 приведены данные, которые характеризуют зависимость σ от времени для электретоподобного образца из CaTiO_3 , полученного при комнатной температуре при $E = 20 \text{ kV см}^{-1}$; время поляризации 6,5 час (срав. с рис. 6). Рис. 18 показывает, как зависят значения σ от времени пребывания образцов из CaTiO_3 в электрическом поле ($E = 20 \text{ kV см}^{-1}$) при комнатной температуре. Значения σ получены при измерении образцов через 30 мин после поляризации. Из рис. 18 следует, что для полу-

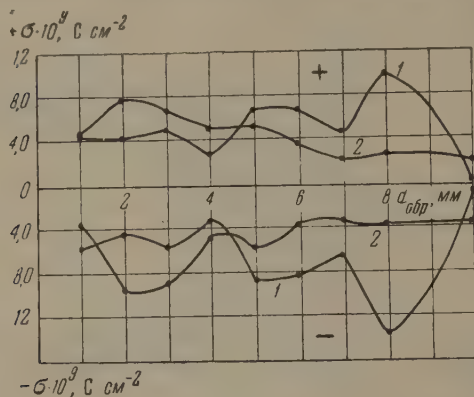


Рис. 16

Рис. 16. Зависимость σ от толщины d электретов из титаната кальция при постоянной напряженности поля $E = 10 \text{ kV см}^{-1}$. Промежуток времени $\Delta\tau$ между поляризацией и измерением: 1 — $\Delta\tau = 30$ мин, 2 — $\Delta\tau = 10$ суток

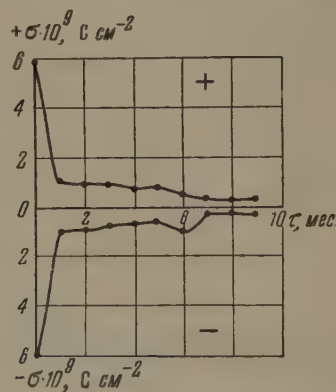


Рис. 17

Рис. 17. Зависимость σ от времени для «электрета» из титаната кальция, полученного при комнатной температуре ($E = 20 \text{ kV см}^{-1}$)

ния значительных зарядов при комнатной температуре необходимо, чтобы образец довольно продолжительное время находился в поле (1 час и выше).

В заключение укажем, что удастся получить неорганические электреты и при помощи прерывистого напряжения (двухполупериодная схема без фильтра). Свойства электретов при этом почти не отличаются от соответствующих свойств электретов, полученных при постоянном напряжении. При переменном напряжении, как и следовало ожидать, получить электреты нельзя.

4. Как известно, согласно гипотезе Гросса [10], гомозаряды электретов образуются путем перехода зарядов от электродов в образец при поляризации. Этот переход осуществляется, по мнению Гросса, при помощи местных пробоев воздуха между электродом и поверхностью образца. Применением соответствующих электродов можно проверить эту гипотезу. Такая попытка сделана в работе [11].

В настоящей работе также проводилась проверка гипотезы Гросса. Для того чтобы исключить наличие воздушного зазора между электродом и поверхностью образца, электреты поляризовались в кремнеорганической жидкости. В этом случае слой жидкости полностью заполнял промежуток электрод-диэлектрик, и проникновения заряда в диэлектрик за счет местных пробоев воздуха быть не могло.

Электреты, изготовленные таким образом из MgTiO_3 (М-40), имели гомозаряды, величина которых была значительно ниже, чем соответствующие заряды у электретов, полученных в воздухе ($\sigma = (0,1 \div 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ С см}^{-2}$, у обычных электретов из $\text{MgTiO}_3 \sigma = (0,5 \div 2,0) \cdot 10^{-9} \text{ С см}^{-2}$). Однако время жизни этих электретов исчислялось месяцами. Следовательно, существенной качественной разницы между электретами, полученными с воздушным зазором и с зазором, заполненным жидкостью, не было обнаружено. По-ви-

димому, в последнем случае на границе раздела жидкость — твердый диэлектрик скапливаются заряды вследствие различия в проводимостях жидкости и твердого диэлектрика. Эти заряды могут частично втянуться в глубь диэлектрика и образовать гомозаряд.

Кроме этого, была сделана попытка получить более высокие гомозаряды у электрета, с одной стороны которого создавался искусственный воздушный зазор между электродом и поверхностью образца шириной 0,57 мм, другим электродом оставался хорошо припаянный латунный диск. В этом случае на стороне, имеющей зазор,

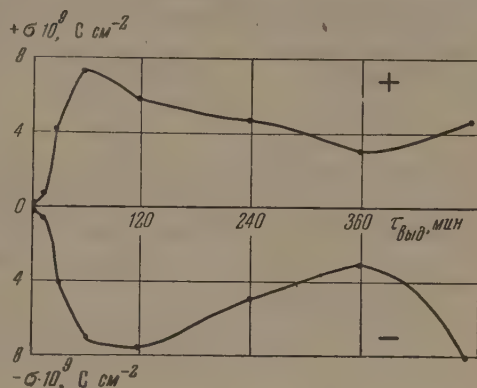


Рис. 18. Зависимость σ от времени пребывания образцов из титаната кальция в поляризующем поле ($E = 10 \text{ kV cm}^{-1}$) при комнатной температуре (измерения σ проведены через 30 мин после поляризации)

был получен гомозаряд, примерно на 20 % больший, чем гомозаряд с противоположной стороны.

Эти результаты показывают, что процесс образования гомозаряда более сложен, чем предполагает Гросс.

В нескольких работах [11, 12] показано, что как гомозаряды, так и гетерозаряды электретов являются объемными зарядами, причем гомозаряды располагаются в отличие от гетерозарядов только в тонком слое вблизи электродов. Это следует считать вполне доказанным фактом.

В настоящей работе сделана попытка подтвердить эти результаты

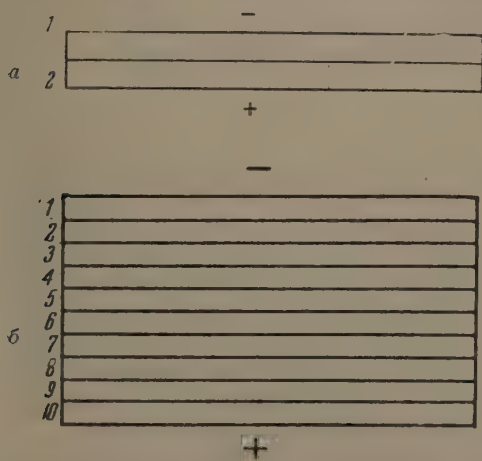


Рис. 19. а — образец титаната магния из двух припаянных дисков (см. табл. 4), б — образец титаната кальция из 10 припаянных дисков (см. табл. 5)

на новых электретах. Из титаната магния был изготовлен образец в виде стопки, состоящей из двух припаянных дисков (рис. 19, а), а из титаната кальция — из 10 дисков (рис. 19, б). Стопки поляризовались обычным способом, а затем измерялись поверхностные заряды на стопках целиком и на отдельных дисках. Некоторые результаты представлены в табл. 4 и 5. Ввиду того, что между поверхностями дисков все-таки имеются воздушные зазоры, на границе воздух — диэлектрик скапливаются заряды, которые, вероятно, могут частично проникать в диэлектрик, тем самым усложняя картину распределения зарядов внутри диэлектрика. Поэтому нельзя утверждать, что наличие долгосохраняющихся зарядов на поверхностях отдельных дисков однозначно подтверждает объемное распределение зарядов в электрете, как это сделано в работе [6].

При поляризации электрета в нем запасается определенное количество электричества от внешнего источника за счет тока смещения, если

Таблица 4

Образец из MgTiO_3 двойной (толщина образца 10 мм)

$\sigma \cdot 10^9$ (С см ⁻²) после поляризации	1-я пластинка		2-я пластинка		Образец целиком	
	отрицат. сторона	положит. сторона	отрицат. сторона	положит. сторона	отрицат. сторона	положит. сторона
Через 30 мин.	-4,1	+4,6	+0,8	-0,8	-2,6	+2,1
Через 8 мес.	-2,3	+2,7	Нет	Нет	-2,1	+1,8

Таблица 5

Образец из CaTiO_3 , составленный из 10 пластинок (общая толщина образца 10 мм)

№ пластинки	$\sigma \cdot 10^9$ (С см ⁻²) после поляризации через 30 мин		$\sigma \cdot 10^9$ (С см ⁻²) после поляризации через 8 месяцев	
	отрицательная сторона	положительная сторона	отрицательная сторона	положительная сторона
1	+7,5	-4,7	Нет	Нет
2	-15,4	+15,9	-0,3	+2,9
3	-14,4	+8,6	-0,9	+0,5
4	+6,5	-6,3	-0,1	+0,2
5	-6,1	+1,2	-1,2	+1,2
6	+3,5	-2,6	-0,4	+0,3
7	-38,0	+32,5	Нет	Нет
8	-2,6	+2,4	-0,4	+0,8
9	-13,0	+14,4	-0,7	+0,5
10	-0,4	+1,0	-0,8	+0,1
Образец целиком	-7,7	+6,7	-0,2	+0,2

образуется только гетерозаряд, или более сложным образом в случае гомозаряда.

При деполяризации образца при помощи нагревания можно освободить запасенное в нем количество электричества. Результаты деполяризации образцов из MgTiO_3 представлены на рис. 20 и 21. Показаны кривые тока деполяризации: на рис. 20 — электрета, имеющего гетерозаряд, т. е. $\sigma = \sigma_{\text{гет}} - \sigma_{\text{гом}} > 0$, а на рис. 21 — имеющего гомозаряд, т. е. $\sigma = \sigma_{\text{гет}} - \sigma_{\text{гом}} < 0$. По площади, заключенной между кривой тока и осью времен, можно найти величину гетерозаряда электрета $\sigma_{\text{гет}} = \frac{q}{S}$ (причем S — площадь поверхности заполяризованной части электрета), если пренебречь рассасыванием гомозаряда во время деполяризации через внутренний объем диэлектрика.

Такие вычисления были сделаны. Полученная величина $\sigma_{\text{гет}} = 90 \times 10^{-9}$ С см⁻² (рис. 20). Измеренная обычным способом перед деполяризацией σ равна $2,5 \cdot 10^{-9}$ С см⁻².

Эти результаты говорят о том, что электрет из MgTiO_3 при этом режиме поляризации ($E = 2 \text{ кВ см}^{-1}$, 200°) имеет как гетеро-, так и гомозаряд $\sigma_{\text{гом}} = 87,5 \cdot 10^{-9}$ С см⁻², которые значительно превышают измеряемую величину заряда σ . Аналогичные вычисления были проведены также для электрета из MgTiO_3 , который имеет гомозаряд $\sigma = -4,0 \times 10^{-9}$ С см⁻² (рис. 21). Получены следующие результаты: $\sigma_{\text{гет}} \approx 2 \times 10^{-5}$ С см⁻², $\sigma_{\text{гом}} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ С см⁻². Эти результаты показывают, что в электрете могут сосуществовать большие заряды разных знаков, но близкие по абсолютной величине.

Гросс [10], пренебрегая рассасыванием гомозаряда через диэлектрик и током через промежуток электрода — диэлектрик, определил отдельно величины гетеро- и гомозарядов электрета из карнаубского воска (электрет имел гетерозаряд). Эти величины составляли у Гросса приблизительно $10 \cdot 10^{-9}$ С см $^{-2}$.

Если гетерозаряд электрета обусловлен «вмерзанием» сместившихся под действием электрического поля диполей или ионов, то это в какой-то степени может отразиться на величине диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь электрета. Правда, более вероятно, что «вмерзанию» подвержены диполи или ионы, которые имеют при комнатной тем-

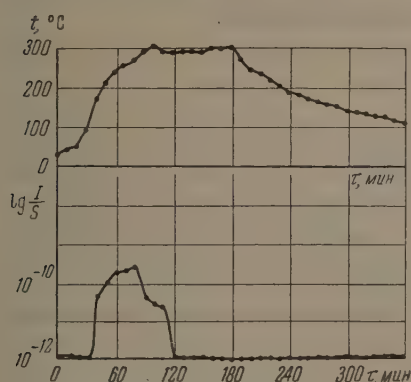


Рис. 20

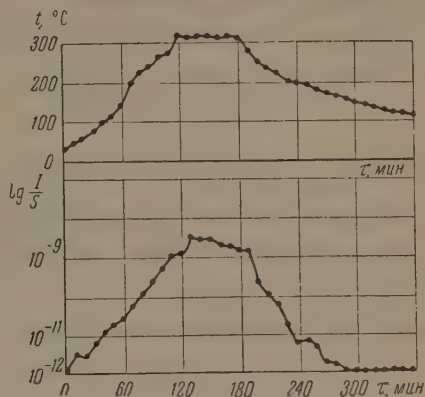


Рис. 21

Рис. 20. Токи деполаризации электрета из титаната магния (Р-15), заполяризованного в поле $E = 2 \text{ kVcm}^{-1}$ (S — площадь заполяризованной части электрета). В верхней части графика показано изменение температуры образца во время измерения тока

Рис. 21. То же, что рис. 20, но напряженность поляризующего поля равна 20 kVcm^{-1}

пературе огромные времена релаксации (годы). Согласно этой точке зрения никакого изменения ϵ и $\text{tg} \delta$ не должно наблюдаться, если только полностью отсутствует корреляция между диполями (ионами) с «нормальными» временами релаксаций, которые и определяют ϵ и $\text{tg} \delta$, и диполями (ионами) с очень большими временами релаксации.

В работе [13] показано, что у электретов из карнаубского воска отсутствует изменение ϵ и $\text{tg} \delta$ по сравнению с обычными незаполяризованными образцами. Однако в работе [14], наоборот, найдено громадное временное увеличение ϵ (в 1000 раз) и $\text{tg} \delta$ у заполяризованного в цилиндрическом конденсаторе карнаубского воска. Эти изменения ϵ и $\text{tg} \delta$ появляются не сразу после поляризации и через некоторый промежуток времени исчезают.

В настоящей работе также проводилось измерение ϵ и $\text{tg} \delta$ у электретов из CaTiO_3 и SrTiO_3 в течение 20 дней, причем данные сравнивались со значениями ϵ и $\text{tg} \delta$ контрольных образцов. Никакого изменения ϵ у электретов по сравнению с ϵ неполяризованных образцов, а также со временем не обнаружено. Тангенс угла потерь несколько возрастал со временем при уменьшении поверхностной плотности заряда σ .

В заключение остановимся на интересном вопросе о роли закорачивания поверхностей электретов при хранении. Все авторы, начиная с Егучи, Геманта, требуют закорачивания поверхностей электретов при их хранении, утверждая, что в противном случае электрет быстро теряет свой заряд. Роль закорачивания сводится к тому, что у поверхностей электрета образуются двойные электрические слои, которые препятствуют осаждению ионов на поверхностях электрета; при этом существенно, что поле внутри электрета становится близким к нулю.

В излагаемой работе показано, что незакороченный неорганический электрет, напротив, ведет себя даже более стабильно, чем закороченный.

Можно предположить, что у такого «открытого» электрета каким-то образом создаются на поверхностях заряды, обратные по знакам зарядам самого электрета, т. е. образуются двойные электрические слои и происходит своеобразное «закорачивание» электрета. Быть может, определяющую роль здесь играет весьма тонкая пленка влаги, покрывающая всю поверхность гидрофильного керамического диэлектрика. При измерении поверхностного заряда электрета в момент заземления его поверхностей эти двойные слои, по-видимому, разрушаются. Это предположение, однако, нам не кажется пока удовлетворительным объяснением. Работа продолжается.

В настоящей работе принимали участие В. С. Митронина, З. Н. Калганова, а также на ранней стадии Р. Х. Мухамедиева.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Eguchi M., Phil. Mag., 49, 178 (1925).
2. Gemant A., Phil. Mag., 20, 929 (1935).
3. Padgett E., Radio Electronics, 20, 20 (1949).
4. Wiseman G., Linden E., Electr. Enging., 72, 10, 869 (1953).
5. Gutman F., Rev. Mod. Phys., 20, 457 (1948).
6. Wieder H., Kaufman S., J. Appl. Phys., 24, 156 (1953); Electr. Enging., 72, 511 (1953).
7. Binder F. ZS. Naturf., 6a, 714 (1951).
8. Thickens R., MacDonald R., Phys. Rev., 90, 375 (1953).
9. Yamanaka C., J. Phys. Soc. Japan, 9, 3, 425 (1954).
10. Gross B., J. Chem. Phys., 17, 866 (1949). Phys. Rev., 66, 26 (1944); Gross B., Denard F., Phys. Rev., 67, 253 (1945); Gross B., Brit. J. Appl. Phys., 1, 259 (1950).
11. Baldus W., ZS. f. angew. Phys., 6, 11, 481 (1954).
12. Thiessen P., Winkel A., Herrman K., Phys. ZS, 37, 511 (1936).
13. Wikstrom S., Ark. f. Physik, 7, 3, 213 (1954).
14. Chatterjee S., Bhadra T., Phys. Rev., 98, 1728 (1955).

К. В. ФИЛИПОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЭЛЕКТРЕТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Введение

Многие ученые, в том числе и Хевисайд, высказывали гипотезы о возможности создания электрических аналогов постоянных магнитов.

В 1920 г. японскому физiku Егучи [1] впервые удалось получить перманентно поляризованный диэлектрик, который, согласно Хевисайду, стали называть электретом.

Открытие Егучи послужило началом большого цикла работ, посвященных исследованию интересного явления, и до настоящего времени выполнено около 100 работ в этой области. Однако сложность электретного эффекта до сих пор не позволяет построить вполне удовлетворительную теорию этого явления.

В создании теории электретного эффекта большую роль сыграла гипотеза Микола о том, что все внешние проявления электрета — результат комбинации двух различных процессов, которые получили название внутренней и внешней поляризации. Первая, согласно Микола, обуславливает гетерозаряд, вторая — гомозаряд.

Современная интерпретация внутренней и внешней поляризаций изложена в ряде работ [2—4]. Предполагается, что внутренняя поляризация может возникать вследствие «замороженной» дипольной поляризации, макроскопических неоднородностей и ионных заряженных слоев, обусловленных ионной проводимостью материала.

Механизм внешней поляризации, впервые предложенный и подтвержденный экспериментально Гроссом [2, 3], заключается в переходе зарядов с электродов на образец и адсорбции этих зарядов на поверхности диэлектрика.

Переход образцов из гетеросостояния в гомосостояние все авторы объясняют тем, что гетерозаряд и гомозаряд имеют различные времена релаксации.

Такой механизм электретного эффекта, по-видимому, в основном правильно описывает физическую сущность этого явления. Однако, несомненно, он требует дальнейшего уточнения и конкретизации, особенно в отношении образования и условий стабильности гомозаряда.

Несмотря на большой экспериментальный материал, физические свойства электретов до сих пор исследованы не полностью. Так, по-видимому, никем не исследовались оптические свойства электретов. Это можно объяснить тем, что до последнего времени электреты приготавливались только из непрозрачных восков и смол.

Лишь небольшое количество работ [5—7] посвящено исследованию структуры восковых электретов. Авторы пришли к выводу, что кристаллическая ориентация в электретах может иметь место. Однако на основании сравнения результатов рентгенографических и электрических исследований ими был сделан вывод, что кристаллическая ориентация не является необходимым условием для образования электретного эффекта.

В 1953 г. была опубликована работа Видера и Кауфмана [8], где было сообщено об успешном приготовлении электретов из прозрачного полиметилметакрилата. Это позволило приступить к исследованию оптических свойств электретов.

Так как можно было думать, что в результате электретиrowания изменятся оптические свойства диэлектрика, настоящая работа была поставлена с целью исследовать оптические свойства электретов, а именно — обнаружить и изучить оптическую анизотропию, возникающую в аморфном диэлектрике в результате электретиrowания, и установить связь этого явления с электрическими характеристиками электретов.

1. Методика эксперимента

В качестве основного объекта исследования был взят технический полиметилметакрилат. Так как в процессе работы выяснилось, что весьма существенной характеристикой полимера для образования электретов является степень полярности мономолекул, были взяты два других материала: неполярный полистирол и сильно полярный сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом.

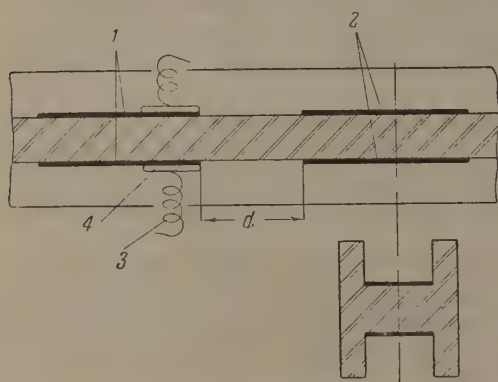


Рис. 1. Схема нанесения электродов и подвода высокого напряжения к образцам: 1 — действующие электроды из фольги, 2 — контрольные электроды из фольги, 3 — контакты, подводящие высокое напряжение, 4 — подушки из фольги. Расстояние $d = 60 \div 70$ мм.

Для электрических исследований использовались образцы дисковой формы. Поскольку многочисленные эксперименты показали, что для оптических исследований эта форма не пригодна, в последнем случае применялись образцы, форма которых изображена на рис. 1. С целью отделения анизотропии, вызванной электрическим полем, от анизотропии, вызванной присутствием металлических электродов на поверхности образца (последнее было нами обнаружено), во всех оптических исследованиях применялась система двух пар тождественных электродов, нанесенных тождественным способом на образец. Одна пара электродов была действующей, к ней подводилось напряжение; ко второй паре контрольных электродов напряжение не подводилось.

В основу методики приготовления электретов был положен способ, предложенный Видером и Кауфманом для электретиrowания полиметилметакрилата [8]. Он состоял в нагревании полимера до $T > T_g$ и его последующем охлаждении в сильном постоянном электрическом поле.

Поверхностная плотность зарядов получаемых электретов измерялась индукционным методом, описанным во многих работах, в частности в работе [8].

Оптические свойства образцов исследовались визуально при помощи поляризационного микроскопа МП-3 и фотометрическим путем, для чего изображения образцов в поляризационном микроскопе снимались на пленку, которая затем фотометрировалась при помощи микрофотометра МФ-2.

Поскольку было обнаружено, что оптическая анизотропия электретного пространства образца складывается из анизотропии, обусловленной действием электрического поля (искомой величины), и анизотропии, обусловленной причинами иного порядка, за меру искомой анизотро-

при решено было взять величину разности анизотропий электретируемого и контрольного участков образца. В фотометрических величинах эта разность определялась как:

$$B_0 - B_K = \lg \frac{I_0}{I_K},$$

где I_0 и I_K — интенсивности света, проходящего через электретируемый и контрольный участки образца в условиях «скрещенной» оптики.

Усреднение величины $\lg \frac{I_0}{I_K}$ производилось по центральной части образца.

2. Исследование электрических свойств электретов из полиметилметакрилата

Для исследования зависимости электрических свойств электретов из полиметилметакрилата от величины напряженности электрического поля в режиме, очень близком к режиму Видера и Кауфмана, была приготовлена серия электретов в широком интервале полей $4 \div 46,5 \text{ kV cm}^{-1}$ (рис. 2).

Обнаружено, что в области слабых полей ($E < 16 \text{ kV cm}^{-1}$) при описанном выше режиме образуются гетероэлектреты, а в области сильных полей ($E > 18 \text{ kV cm}^{-1}$) при прочих равных условиях эксперимента образуются гомоэлектреты. Эти области разделены небольшой областью «пороговых» напряжений ($16 \div 18 \text{ kV cm}^{-1}$), при которых получаемые образцы вообще не обнаруживают внешних электретных свойств.

В области слабых полей увеличение E от 4 до 16 kV cm^{-1} вызывает уменьшение поверхностной плотности зарядов σ гетероэлектретов от значений порядка $(0,1 \div 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ C cm}^{-2}$ до нуля.

В области сильных полей увеличение E от 18 до 44 kV cm^{-1} вызывает увеличение поверхностной плотности зарядов σ гомоэлектретов от нулевых значений до значений порядка $7 \cdot 10^{-9} \text{ C cm}^{-2}$.

Дальше, по-видимому, следует область насыщения поверхностной плотности зарядов σ гомоэлектретов, так как увеличение напряженности электрического поля вплоть до $46,5 \text{ kV cm}^{-1}$ не вызвало увеличения поверхностной плотности зарядов.

Изложенные экспериментальные данные позволили сделать следующие выводы: характер электретов из полиметилметакрилата определяется величиной напряженности электрического поля E , в котором приготавлился электрет, и в зависимости от величины E могут быть получены как гомоэлектреты, так и гетероэлектреты, причем величина поверхностной плотности зарядов тех и других электретов является функцией напряженности электрического поля и может быть изменена в довольно широких пределах в зависимости от величины последнего.

Последующие наблюдения над электретами показали, что у любых гомоэлектретов, приготовленных в интервале полей $18 \div 46,5 \text{ kV cm}^{-1}$, с течением времени всегда наблюдалось лишь более или менее медленное уменьшение поверхностной плотности зарядов σ до нуля без каких-либо

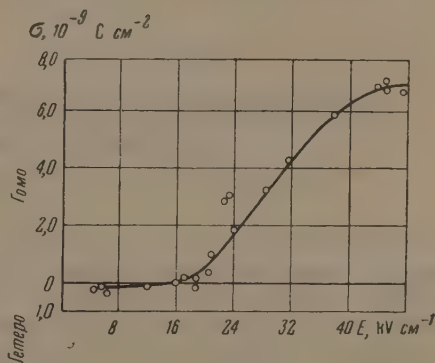


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности зарядов σ от напряженности поля E . Время прогрева 2 часа

признаков последующего обращения полярности этих зарядов (рис. 3).

Аналогичные свойства обнаружили гетероэлектреты, приготовленные в полях порядка $4 \div 8 \text{ kV см}^{-1}$. В этом случае также не наступало обращения знаков поверхностных зарядов, и наблюдалось лишь медленное спадание поверхностной плотности зарядов до нуля.

Гетероэлектреты, приготовленные в более сильных полях (порядка $10 \div 16 \text{ kV см}^{-1}$), обнаружили обычный переход из гетеросостояния в гомосостояние (рис. 4), характерный для электретов из восков и смол.

Таким образом, последующие наблюдения показали, что поведение электретов в течение их «жизни» также в сильной степени определяется величиной напряженности электрического поля E , в котором формировался электрет.

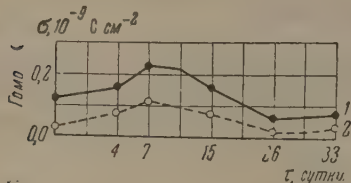


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость σ от времени «жизни» образца (τ в сутках): 1 — положительная сторона образца, 2 — отрицательная сторона образца. Напряженность поля $E = 19 \text{ kV см}^{-1}$

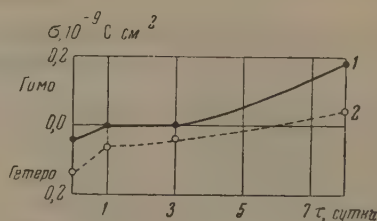


Рис. 4

Рис. 4. То же, что на рис. 3. Напряженность поля $E = 11 \text{ kV см}^{-1}$

Электретный эффект в полиметилметакрилате можно объяснить при помощи представлений Микола и Гросса. Исходя из представлений о строении полиметилметакрилата и о механизме установления диэлектрической поляризации, можно высказать предположение, что внутренний электретный эффект обуславливается главным образом тепловой ориента-

ционной поляризацией дипольных радикалов $\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2$. При охлаждении полимера в электрическом поле дипольная поляризация как бы «вмерзает» в диэлектрик и сохраняется в нем длительное время после окончания процесса электретирования, что обеспечивает устойчивый внутренний электретный эффект. Внешний эффект полиметилметакрилата, по-видимому, обуславливается адсорбцией зарядов на поверхности образца, однако никакого окончательного механизма этого явления не может быть предложено.

3. Исследование оптических свойств электретов из полиметилметакрилата

Для исследования оптических свойств была приготовлена серия электретов в форме балочек в том же температурно-временном режиме, что и при изготовлении дисковых электретов. Напряженность электрического поля во всех случаях была постоянной и составляла 35 kV см^{-1} . Таким образом, намеренно были избраны оптимальные условия приготовления, дающие достаточно сильные и устойчивые гомоэлектреты с плотностями зарядов $(4 \div 7) \cdot 10^{-9} \text{ С см}^{-2}$.

Визуальное исследование таких электретов, проводившееся сразу после окончания процесса электретирования, показало, что величина анизотропии электретного участка образца весьма незначительно превышает величину анизотропии контрольного пространства.

Незначительность эффекта возникновения оптической анизотропии, обусловленной перестройкой структуры полиметилметакрилата в процессе электретирования с 2-часовым временем перегрева, заставила широко варьировать условия эксперимента. При этом было обнаружено, что

величина анизотропии резко возрастает при увеличении времени прогрева образцов в процессе электретирувания. Результаты представлены на рис. 5.

В области 1,5–2-часового прогрева величина $B_{\theta} - B_{\kappa} = \lg \frac{I_{\theta}}{I_{\kappa}}$ имеет нулевые или слабо отрицательные значения. В области 2–4-часового прогрева эта величина плавно возрастает от нулевых значений до значений порядка 0,4. Затем наступает область резкого возрастания, и в интервале 4–6 час $B_{\theta} - B_{\kappa}$ возрастает до значения 1,7, после чего следует область насыщения значений этой величины.

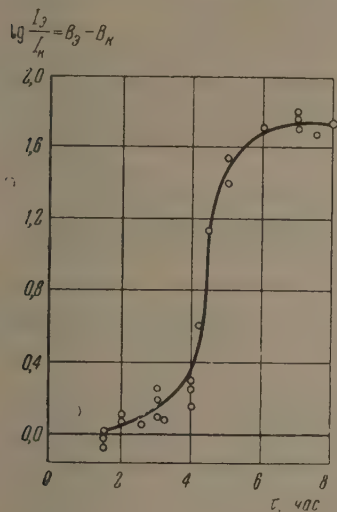


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость оптической анизотропии образцов от времени прогрева τ . Напряженность поля $E = 35 \text{ kV cm}^{-1}$

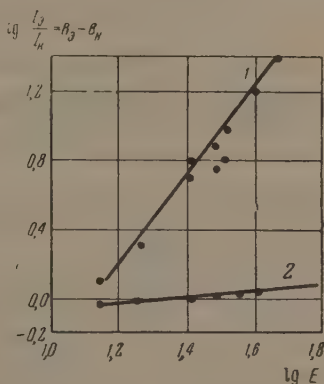


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость оптической анизотропии $B_{\theta} - B_{\kappa}$ от напряженности поля E (kV cm^{-1}) при различном времени прогрева τ : 1 — время прогрева 6 час, 2 — время прогрева 4 час

Сравнение результатов исследования электрических и оптических свойств электретов из полиметилметакрилата показало, что эффект электретности и эффект двойного лучепреломления не связаны непосредственно между собою, поскольку малых времен воздействия (1,5–2 час) достаточно для образования стабильного электретного состояния, тогда как вынужденная оптическая анизотропия в этом случае отсутствует.

На основании этого мы пришли к заключению, что возникновение оптической анизотропии не обязательно при образовании стабильного электрета.

Несмотря на то, что проведенные эксперименты не позволяют сделать какие-либо окончательные заключения относительно механизма обнаруженного оптического эффекта, можно думать, что природа электретного и оптического эффекта различна, поскольку из экспериментальных данных следует, что эти эффекты не связаны взаимнооднозначно.

Возможно, что оптический эффект связан с ориентацией при $T > T_g$ основных участков полимерной цепи полимолекулы, вызванной перво-

начальной ориентацией дипольных радикалов $\text{O}=\text{COSH}_2$.

Для выяснения зависимости величины оптической анизотропии $B_{\theta} - B_{\kappa} = \lg \frac{I_{\theta}}{I_{\kappa}}$ от величины напряженности электрического поля E были выполнены две серии экспериментов, в которых величина напряженности электрического поля E , формировавшего электрет, менялась в пределах $13,7 \div 46,5 \text{ kV cm}^{-1}$. В остальном методика приготовления и исследования оптических свойств образцов соответствовала предыдущей серии

опытов. Результаты представлены на рис. 6. Время прогрева образцов первой серии составляло 6 час, второй серии — 4 час.

Из графика видно, что в обоих случаях наблюдается прямолинейная зависимость $\lg \frac{I_{\partial}}{I_K}$ от $\lg E$, которую аналитическим образом можно представить для 6-часовой серии электретов:

$$\lg \frac{I_{\partial}}{I_K} = 3 \lg E + \lg C_1 \quad (1)$$

и для 4-часовой серии:

$$\lg \frac{I_{\partial}}{I_K} = 0,2 \lg E + \lg C_2. \quad (2)$$

4. Исследование зависимости электрических свойств электретов от времени прогрева

Вышеописанные эксперименты показали, что в процессе электретирования структура полимера изменяется в сторону перехода из аморфного состояния в ориентированное.

Исходя из соображений, высказанных относительно природы электретного и оптического эффектов, можно было ожидать, что увеличение упорядоченности структуры должно сопровождаться увеличением диэлектрической поляризации P . Иными словами, можно было ожидать, что при увеличении времени прогрева в процессе электретирования будут иметь

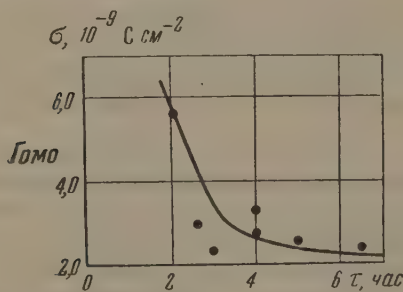


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость σ от времени прогрева τ . $E = 46,5 \text{ kV cm}^{-1}$

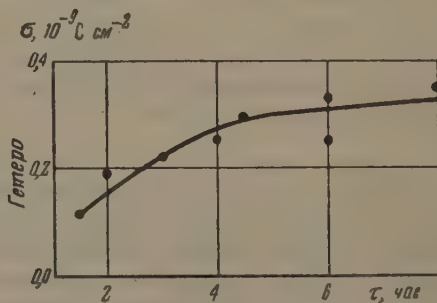


Рис. 8 .

Рис. 8. То же, что на рис. 7, но для $E = 5 \text{ kV cm}^{-1}$

место увеличение «замороженной» поляризации P и что свойства электретов, в первую очередь поверхностная плотность зарядов σ , не будут оставаться неизменными при варьировании времени прогрева, но будут претерпевать изменения, обусловленные изменением величины «замороженной» дипольной поляризации.

С этой целью была исследована зависимость электретных свойств образцов от длительности прогрева в процессе электретирования.

Установлено, что при варьировании времени прогрева изменяется величина поверхностной плотности зарядов σ электрета.

При образовании в сильных полях ($46,5 \text{ kV cm}^{-1}$) гомоэлектретов увеличение времени прогрева от 2 до 7 час снижает величину поверхностной плотности зарядов σ от $6 \cdot 10^{-9}$ до $2 \cdot 10^{-9} \text{ C cm}^{-2}$ (рис. 7).

При образовании в слабых полях (5 kV cm^{-1}) гетероэлектретов подобная процедура увеличивает поверхностную плотность зарядов от $0,1 \cdot 10^{-9}$ до $0,3 \cdot 10^{-9} \text{ C cm}^{-2}$ (рис. 8).

Действительно, все указанные изменения в величине поверхностного заряда электрета можно объяснить увеличением гетерозаряда, что в свою очередь можно объяснить увеличением «замороженной» поляризации P .

5. Связь между электрическими и оптическими свойствами электретируемого полиметилметакрилата

Исследование процессов релаксации поверхностных зарядов, или, что то же самое, «замороженной» дипольной поляризации и оптической анизотропии при $T = 25^\circ$, показало, что время релаксации оптической анизотропии много больше времени релаксации дипольной поляризации. Максимальная «жизнь» электрета составляла 60—80 дней, тогда как оптическая анизотропия сохраняла значительную величину не менее 7—10 месяцев.

Отсутствие корреляции между релаксацией тех и других свойств подтверждает указанное выше различие механизмов этих эффектов. Наличие двух сильно различающихся времен релаксации показывает, что электретный и оптический эффекты связаны с ориентацией различных участков полимолекулы.

Если считать, что электретный эффект связан с ориентацией дипольных радикалов, то оптический эффект можно связывать с ориентацией более крупных участков полимерной цепи, например сегментов. В этом случае малое время релаксации электретного эффекта можно объяснить сравнительной легкостью дезориентации диполей, обладающих известной свободой движения относительно неподвижного сегмента при $T < T_g$. Релаксация же оптического эффекта затруднена, поскольку при $T < T_g$ сегменты являются в достаточной степени жесткими и неподвижными.

6. Исследование электретируемого полистирола и сополимера акрилонитрила с метилметакрилатом

Поскольку мы считали, что электретное состояние полиметилметакрилата определяется «замороженной» поляризацией дипольных радикалов

$O=\dot{C}OSN_2$ и что она же обуславливает изменение структуры полимера, принципиальное значение имело проведение аналогичных исследований (электрических и оптических) такого полимера, молекулы которого, в отличие от молекул полиметилметакрилата, не обладали бы дипольным моментом.

В качестве такого объекта исследования был выбран полистирол, в мономолекуле которого отсутствует полярный радикал.

Исследование электрических свойств полистирола, электретируемого в полях $24\div 40 \text{ kVcm}^{-1}$ при варьировании времени прогрева от 2 до 7 час, показало, что во всех случаях непосредственно после окончания электретирувания на поверхности образцов наблюдается гомозаряд.

Величина поверхностной плотности σ этого гомозаряда не зависит от времени прогрева и лежит в пределах $1 \cdot 10^{-9} \div 3 \cdot 10^{-9} \text{ C cm}^{-2}$.

Наблюдение последующих изменений поверхностной плотности σ гомозаряда показало, что во всех случаях без исключения этот заряд полностью исчезает в течение 2—3 дней.

Нестабильность зарядов электретируемого полистирола позволяет приписать этим зарядам характер свободных зарядов, адсорбированных на поверхности образца и исчезающих в силу внутренней и поверхностной его проводимости. Факт исчезновения этих зарядов объясняется отсутствием «замороженной» дипольной поляризации, поскольку электронная поляризация замораживанию не поддается, а дипольная — в полистироле отсутствует.

Оптическое исследование полистирола, электретируемого в полях порядка $35\text{—}40 \text{ kVcm}^{-1}$, показало, что при любом времени прогрева от

2 до 8 час анизотропия электретируемого пространства не превышает анизотропию контрольного пространства, что указывает на отсутствие положительной анизотропной разности $B_0 - B_K$.

Отсутствие положительной анизотропной разности между электретированным и контрольным участком образца, с одной стороны, и отсутствие стабильного электретного эффекта, с другой стороны, позволяют думать, что в полистироле невозможна существенная перестройка структуры под действием постоянного электрического поля из-за отсутствия полярных моментов в его молекуле. Индуцированные же дипольные моменты слишком слабы для того, чтобы преодолеть огромную вязкость полимера и повернуть участки цепи макромолекулы.

При электретировании сополимера в полях порядка $2-4 \text{ kV см}^{-1}$ мы получили гетероэлектреты, поверхностная плотность зарядов которых была примерно в 10 раз больше поверхностной плотности зарядов полиметилметакрилата, электретированного в тех же полях.

Однако стабильность электретов из сополимера оказалась меньше стабильности электретов из полиметилметакрилата.

Большие значения σ этих электретов можно объяснить большой величиной дипольной поляризации сополимера вследствие большого дипольного момента группы CN.

Заключение

1. В результате проведенных исследований установлено, что оптические свойства электретов из полиметилметакрилата отличаются от оптических свойств исходного материала. Электретированный полиметилметакрилат, будучи аморфным в исходном состоянии, может приобрести свойства оптически анизотропного вещества.

2. Обнаружено, что величина оптической анизотропии, вызванной действием электрического поля, зависит от продолжительности электретирования.

Установлено, что оптическая анизотропия практически отсутствует при 1,5—2-часовом прогреве. В области 4—6-часового прогрева наступает резкое увеличение оптической анизотропии. При 6-часовом прогреве оптическая анизотропия достигает максимальной величины. Увеличение времени прогрева до 8—9 час не вызывает увеличения оптической анизотропии, что указывает на окончание перестройки структуры аморфного полиметилметакрилата под действием постоянного электрического поля при $T > T_g$.

Исследована зависимость величины оптической анизотропии от напряженности электрического поля.

3. Исследована зависимость электретных свойств образцов от длительности прогрева в процессе электретирования. Установлено, что при варьировании времени прогрева изменяется поверхностная плотность зарядов σ электрета. При образовании в сильных полях гомоэлектретов увеличение времени прогрева снижает поверхностную плотность зарядов σ . При образовании в слабых полях гетероэлектретов увеличение времени прогрева повышает поверхностную плотность зарядов.

Все указанные изменения в величине поверхностного заряда электретов можно объяснить увеличением гетерозаряда, что в свою очередь можно объяснить увеличением «замороженной» дипольной поляризации P .

4. Исследованы процессы релаксации электретного эффекта и оптической анизотропии. Установлено отсутствие корреляции между этими процессами, что указывает на различие механизмов того и другого эффектов.

5. Высказано предположение, что определяющим моментом в образовании электретного эффекта полиметилметакрилата является тепловая ориентационная поляризация дипольных радикалов $O = \overset{|}{C}OCH_3$. Она же является первопричиной возникновения оптического эффекта. Однако по-

следний эффект, вероятно, следует связывать с ориентацией более крупных участков полимерной цепи, чем дипольные радикалы.

6. Анализ экспериментальных данных позволил сделать заключение, что оптическая анизотропия, возникающая в процессе электретирувания, не есть необходимое условие для существования электретного эффекта. Это находится в согласии с результатами исследования кристаллической структуры восковых электретов [5—7].

7. Для подтверждения определяющей роли дипольной поляризации в возникновении электретного эффекта и оптической анизотропии в электретируванном полиметилметакрилате были проведены исследования оптических и электрических свойств электретируванного полистирола и сополимера акрилонитрила с метилметакрилатом.

Электрические исследования полистирола и сополимера дали результаты, которые можно считать подтверждением определяющей роли дипольной поляризации в образовании электретного эффекта в полимерах.

Отрицательные результаты оптического исследования электретируванного полистирола следует рассматривать как подтверждение предложенного в работе механизма возникновения оптической анизотропии в полиметилметакрилате.

Московский городской пединститут
им. В. П. Потемкина

Цитированная литература

1. Eguchi M., *Phil. Mag.*, **49**, 178 (1925).
2. Gross B., *J. Chem. Phys.*, **17**, 10, 866 (1949).
3. Gross B., *Brit. J. Appl. Phys.*, **1**, 10, 259 (1950).
4. Gemant A., *Direct Current*, **1** (1953).
5. Nakata K., *Proc. Phys., Math. Soc. Japan*, **9**, 179 (1927).
6. Swing M., *Phys. Rev.*, **36**, 378 (1930).
7. Good M., Stranathan J. D., *Phys. Rev.*, **59**, 810 (1939).
8. Wieder H. H., Kaufman S., *J. Appl. Phys.*, **2** (1953).

И. С. ЖЕЛУДЕВ и В. М. ФРИДКИН

О ФОТОЭЛЕКТРЕТНОМ И ТЕРМОФОТОЭЛЕКТРЕТНОМ СОСТОЯНИЯХ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЫ

Исследуются зависимость заряда фотоэлектрета от условий его поляризации и длительность существования остаточной поляризации в монокристалле серы. Изучена зависимость скорости деполяризации монокристалла серы от температуры. Введено понятие о термофотоэлектретном состоянии.

Введение

В 1937 г. была опубликована работа Наджакова, положившая начало исследованию постоянной внутренней фотополяризации [1]. Выяснено, что поляризованная в процессе фотопроводимости пластина чистой поликристаллической серы способна длительное время (свыше 15 час) сохранять поляризацию неизменной и, следовательно, является аналогом электретов, впервые открытых и исследованных Егучи еще в 1921 г.

Как известно, образование гетерозаряда электретов Егучи обусловлено изменением температуры диэлектрика в процессе его поляризации, что, в свою очередь, связано с зависимостью от температуры подвижности ионов и времени релаксации диполей.

Образование электретов, открытых и исследованных Наджаковым, как можно было предположить, связано с фотопроводимостью диэлектрика и закреплением смещенных зарядов на локальных уровнях.

На основании указанной выше аналогии было предложено назвать новый тип электретов фотоэлектретами, а электреты Егучи термоэлектретами [1]. Как показали последующие работы [2—4], такой подход к явлению фотополяризации оказался в высшей степени плодотворным.

Настоящая работа содержит новые результаты исследования фотоэлектретного состояния в монокристаллах. Вопрос о возможности и условиях создания в монокристаллах постоянной или спадающей со временем внутренней поляризации имеет, на наш взгляд, непосредственный интерес для кристаллофизики. Одновременно интерес представляет сравнить условия создания и время существования внутренней поляризации в монокристаллических и поликристаллических средах.

Создание постоянной внутренней поляризации в поликристаллическом образце следует рассматривать как образование полярной текстуры с симметрией $\infty \cdot m$ (по Шубникову). Устойчивость такой текстуры экспериментально доказана Наджаковым на примере чистой поликристаллической серы. Образование остаточной поляризации в монокристалле следует рассматривать как создание в нем особого полярного направления, что означает в общем случае изменение исходной симметрии кристалла до одной из подгрупп симметрии группы симметрии $\infty \cdot m$. С этой точки зрения представляет интерес сравнение условий возникновения и длительности существования поляризации, создаваемой в неполярных, полярных и особенных полярных направлениях кристаллов. Можно допустить, что условия создания поляризации в этих геометрически различных направлениях будут различны. Длительность существования искусственно созданной внутренней поляризации в кристалле следует рассматривать как длительность пребывания кристалла в состоянии с неизменной симметрией. С другой стороны, представляет интерес исследование анизотропии величины

и длительности существования фотополяризации для одного и того же кристалла.

В данной работе описаны результаты исследования условий возникновения и длительности существования фотополяризации в монокристаллах серы, а также некоторые эксперименты по исследованию зависимости деполяризации фотозлектрета от температуры.

Методика эксперимента.

Измерения проводились с пластинками, вырезанными из естественных кристаллов ромбической серы. Пластинки площадью примерно 1 см^2 и толщиной $1-1,5 \text{ мм}$ вырезались перпендикулярно к острой или тупой биссектрисе оптических осей. В некоторых случаях вырезался куб, грани которого были перпендикулярны к осям 2. Образцы полировались до зеркальной гладкости на шелку, смоченном керосином.

Измерения проводились при помощи лампового электрометра, подробно описанного в нашей предыдущей работе [5].

Для измерений пластинку серы помещали в измерительный конденсатор, который располагался в термостате, специально приспособленном для освещения образца горизонтальным пучком света (параллельно поляризующему полю), с пределами термостатирования от комнатной температуры до 100° . Посредством специального коллиматора параллельный пучок света направлялся на кварцевое окно измерительного конденсатора. Освещенность на поверхности образца измерялась при помощи люксметра с известной спектральной характеристикой. На этот случай в термостате была предусмотрена возможность отводить конденсатор в сторону.

Термостат вместе с источником света был установлен на оптической скамье. В качестве источника света использовалась ртутно-кварцевая лампа ПРК-4. Это позволяло использовать при поляризации как «белый», так и монохроматический свет. Последний получался путем выделения отдельных ртутных линий при помощи набора штотовских светофильтров. Для поляризации использовался высоковольтный выпрямитель с электронной стабилизацией, собранный по обычной схеме. Измерения проводились по методу постоянного отклонения.

В большинстве случаев напряжение на образец подавалось одновременно с его освещением. Через определенное время освещение прекращалось, после чего с образца снималось напряжение и прозрачный электрод заземлялся. Поляризованная пластинка серы (фотозлектрет) сохранялась определенное время в темноте с короткозамкнутыми электродами. Измерение заряда фотозлектрета производилось путем его деполяризации при повторном освещении. Для этого снималась зависимость разрядного тока (тока деполяризации) от времени. Обычно поляризация фотозлектрета (численно равная плотности поверхностного заряда) оценивалась по начальному значению разрядного тока. Этот метод позволил также интегрировать ток деполяризации по времени и тем самым определять весь освобожденный при деполяризации заряд. Одновременно могла измеряться зависимость зарядного тока (тока поляризации) от времени.

Зависимость заряда фотозлектрета от некоторых условий поляризации

Было проведено исследование длительности существования внутренней поляризации в монокристаллической и поликристаллической сере. В качестве монокристаллического образца использовалась пластинка серы площадью 1 см^2 и толщиной $1,5 \text{ мм}$, вырезанная перпендикулярно к острой биссектрисе оптических осей. Поликристаллический образец примерно тех же размеров был получен путем расплавления указанной выше пластинки и последующей перекристаллизации по способу, описанному Наджаковым [6].

Образец поляризовался «белым» светом в продолжение 10 мин под напряжением 200 В, после чего его электроды закорачивались и он сохранялся определенное время в темноте. Измерение заряда производилось путем деполяризации описанным выше способом.

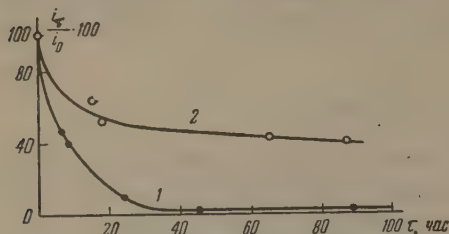


Рис. 1. Спад остаточной поляризации в 1 — монокристаллической и 2 — поликристаллической сере

лического образца его поляризация спадает практически до нуля. В то же время поликристаллический образец после почти 90 час пребывания в темноте сохраняет 40 % начальной поляризации.

Этот результат может быть объяснен различными условиями закрепления электронов на локальных уровнях в поликристаллическом и монокристаллическом образцах. Очевидно, что энергия активации, определяющая временное закрепление электронов на локальных уровнях, в по-

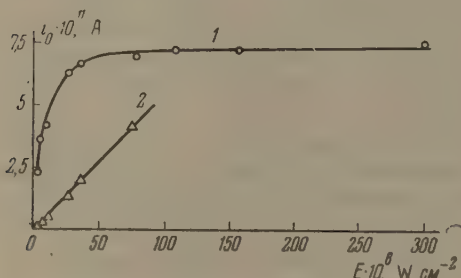


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость 1 — начального тока деполяризации и 2 — начального зарядного фототока от интенсивности освещения в процессе поляризации.

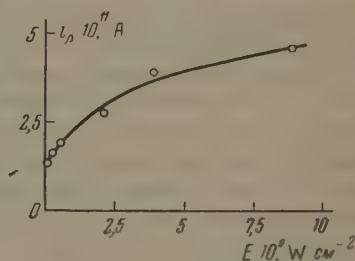


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начального тока деполяризации i_0 от интенсивности освещения в процессе поляризации (для малых интенсивностей освещения)

ликристаллическом образце много больше, чем в монокристалле. Вопрос о том, будет ли поляризация поликристаллического образца в процессе спада стремиться к отличному от нуля предельному значению, требует специального рассмотрения.

На рис. 2 представлена зависимость начального разрядного тока i_0 от интенсивности освещения на поверхности образца в процессе поляризации.

Монокристаллический образец, аналогичный описанному выше, поляризовался «белым» светом ртутно-кварцевой лампы в течение 10 мин при приложенном напряжении 200 В. Интенсивность освещения на поверхности кристалла могла изменяться как за счет движения источника света, так и за счет введения металлических сеток в качестве нейтральных светофильтров. Через 5 мин после окончания поляризации происходила деполяризация и измерялся разрядный ток. Деполяризация происходила при одной и той же интенсивности освещения, равной $3 \cdot 10^{-4} \text{ W cm}^{-2}$.

На том же рисунке представлена зависимость начальной величины прямого (идущего при поляризации) фототока от интенсивности освеще-

ния. В то время, как фототок при поляризации прямо пропорционален интенсивности освещения, для зависимости поляризации фотозлектрета от интенсивности освещения характерно насыщение, наступающее уже при $E = 5 \cdot 10^{-5} \text{ W см}^{-2}$.

На рис. 3 отдельно представлена зависимость начального разрядного тока фотозлектрета от интенсивности освещения (при малых значениях интенсивности). Поляризации, созданной при интенсивности освещения всего $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ W см}^{-2}$, соответствовал начальный разрядный ток $i_0 = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ A}$. Следует при этом иметь в виду, что темновой поляризации, созданной в образце за это же время, соответствовал начальный разрядный ток $i_0 = 0,5 \cdot 10^{-11} \text{ A}$. Таким образом, даже при таких сравнительно низких интенсивностях освещения эффект фотополяризации заметно отличался от эффекта темновой

поляризации. Тем не менее разделение общей поляризации кристалла серы на темновую поляризацию и фотополяризацию, с точки зрения длительности существования поляризации, вряд ли имеет смысл, так как со временем вся поляризация спадает до нуля. В то же время для фотозлектрета из поликристаллической серы такое разделение целесообразно, так как в этом случае деполяризация в темноте приводит со временем

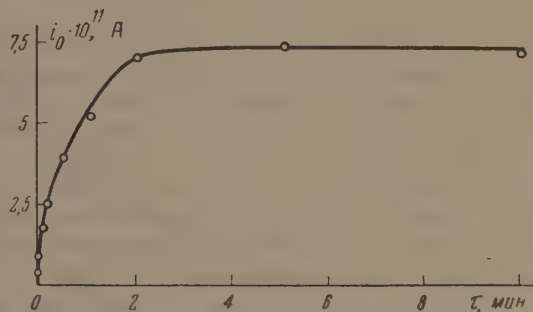


Рис. 4. Зависимость начального тока деполяризации i_0 от времени освещения τ в процессе поляризации

к полному спаду темновой поляризации, но не может полностью уничтожить фотополяризацию [2]. Зависимость поляризации фотозлектрета (характеризуемой начальной величиной разрядного тока) от времени освещения представлена на рис. 4. Монокристаллический образец поляризовался «белым» светом ртутно-кварцевой лампы при приложенном напряжении 200 В и интенсивности освещения $3 \cdot 10^{-4} \text{ W см}^{-2}$. Напряжение во всех случаях прикладывалось на 10 мин, а освещался образец в течение различного времени. Деполяризация производилась «белым» светом интенсивностью $3 \cdot 10^{-4} \text{ W см}^{-2}$ через 5 мин после окончания поляризации.

Из полученных результатов видно, что и в этом случае имеет место эффект насыщения, когда увеличение времени освещения образца не приводит к росту остаточной поляризации.

При освещении образца в течение 1 сек (при малых экспозициях использовался затвор фотоаппарата) была получена поляризация, которой соответствовал начальный разрядный ток $i_0 = 0,8 \cdot 10^{-11} \text{ A}$, в то время как при темновой поляризации, длившейся соответственно 10 мин, начальный разрядный ток по-прежнему не превышал $0,5 \cdot 10^{-11} \text{ A}$. Однако при меньших длительностях освещения (например 0,2 сек) общая поляризация оказывалась практически равной темновой поляризации, и, следовательно, эффект фотополяризации вообще не мог быть обнаружен. Для определения величины фотополяризации поликристаллической серы при кратковременном освещении в процессе поляризации следует, согласно [2], производить деполяризацию через достаточно длительный промежуток времени, в течение которого темновая поляризация полностью исчезает, а фотополяризация сохраняется. Однако при поляризации кристалла серы такой метод, очевидно, не пригоден, так как в этом случае вся остаточная поляризация кристалла быстро спадает до нуля.

Сопоставление кривых рис. 4 и рис. 2 друг с другом приводит к выводу, что закон взаимозаместимости при образовании внутренней поляризации в монокристалле не выполняется. Это означает, что при одном и том

же значения $E \cdot \tau$ (где E — освещенность на поверхности образца, τ — время освещения) величина остаточной поляризации зависит от времени, в течение которого производилось освещение.

Эффект насыщения, полученный при исследовании зависимости поляризации фотоэлектрета от интенсивности света и времени освещения в процессе поляризации, в обоих случаях, по-видимому, связан с заполнением электронами всего конечного числа ловушек, участвующих в образовании поляризации. Пользуясь монохроматическим освещением и зная квантовый выход, можно на основе сделанного предположения рассчитать из полученных кривых число ловушек, участвующих в образовании поляризации.

Зависимость скорости деполяризации фотоэлектрета от температуры

Были проведены эксперименты по исследованию скорости деполяризации монокристалла серы при различных температурах.

Для этой цели измерительный конденсатор с образцом помещался в откачиваемый кварцевый прибор, снабженный нагревателем. Прибор мог погружаться в дьюар с жидким азотом. Это позволяло исследовать поляризацию и деполяризацию образца в условиях вакуума при различных температурах, а также наблюдать явления, связанные с непрерывным изменением температуры. Температура образца измерялась дифференциальной медно-константановой термопарой.

К образцу прикладывалось напряжение 300 В и образец при освещении «белым» светом ртутно-кварцевой лампы поляризовался при комнатной температуре в течение 10 мин. Вслед за этим поляризация прекращалась; прибор помещали в дьюар с жидким азотом, и устанавливалась нужная температура. После этого путем освещения «белым» светом производилась деполяризация образца. Интенсивность освещения при поляризации и деполяризации была одна и та же.

На рис. 5 представлена кривая тока деполяризации для монокристалла серы. Освещение образца при температуре -103° привело лишь к частичной его деполяризации (начальная спадающая часть кривой). Из графика видно, что уже через 10 мин после начала освещения процесс деполяризации успевал практически закончиться, и дальнейшее освещение не приводило к разрядке фотоэлектрета. В этот момент включался нагреватель, и образец нагревался при непрерывном освещении.

Из рис. 5 видно, что нагревание фотоэлектрета при непрерывном освещении сопровождается характерным пиком разрядного тока, который спадает до нуля только через некоторое время после того, как образец нагреется до начальной комнатной температуры. Форма разрядного пика и положение максимума разрядного тока зависят, очевидно, от скорости изменения температуры фотоэлектрета. На графике рис. 5 отмечена начальная температура деполяризации и приведена соответствующая кривая изменения температуры. Аналогичные кривые разрядного тока были получены и для других начальных температур деполяризации.

Полученные кривые деполяризации фотоэлектрета при его одновременном освещении и нагревании аналогичны кривым деполяризации термоэлектретов, полученным в ряде более ранних работ, например в работе [5]. Как известно, в этих работах деполяризация термоэлектрета путем его нагревания и последующее интегрирование разрядного тока по времени проводились для определения полного заряда электрета.

Таким образом, полученное в описанных выше условиях фотоэлектретное состояние образца является одновременно и термоэлектретным, поскольку освещение фотоэлектрета при низкой температуре приводит только к его частичной разрядке, а полная деполяризация наступает лишь в результате повышения температуры образца до температуры, при которой происходила его поляризация (в нашем случае до комнатной темпе-

ратуры). Равным образом описанное выше состояние образца серы не является и чисто термоэлектретным, поскольку для полной деполяризации электрета в этом случае требуется одновременное действие нагревания и освещения. Нагревание фотозлектрета без одновременного освещения, как показал эксперимент, не сопровождается доступным для наших измерений разрядным током, хотя общий заряд фотозлектрета при этом несколько уменьшается. Таким образом, описанное выше состояние поляризованного образца серы можно назвать термофотозлектретным.

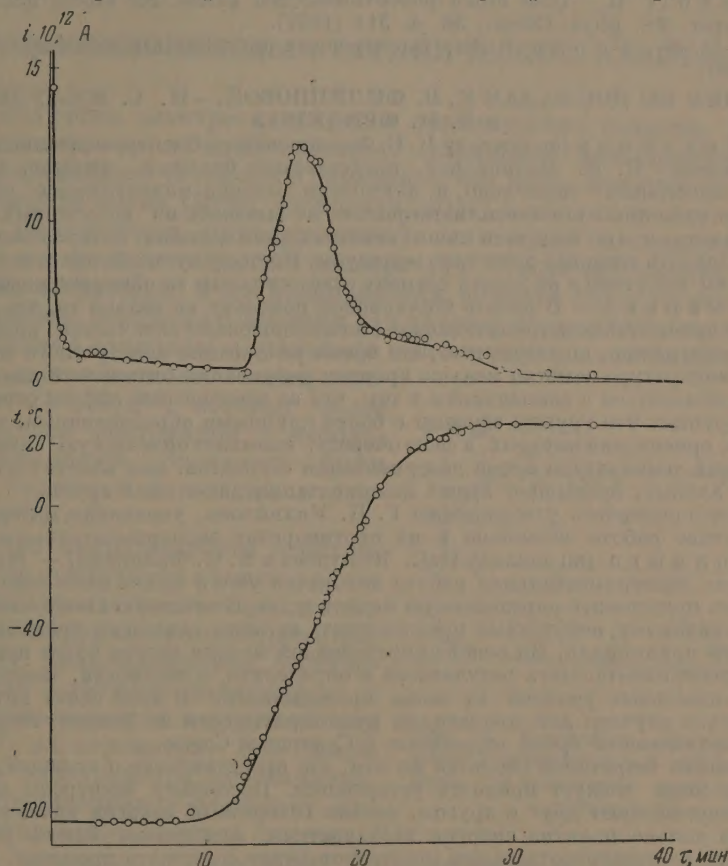


Рис. 5. Кривая разрядного тока при деполяризации фотозлектрета в процессе освещения и нагревания (вверху) и соответствующая ей кривая изменения температуры фотозлектрета (внизу)

Очевидно, что термофотозлектретное состояние в монокристалле серы обусловлено, с одной стороны, закреплением электронов на некоторых локальных уровнях и, с другой стороны, наличием теплового барьера, отделяющего уровень возбуждения от зоны проводимости. Деполяризация монокристалла серы при освещении вызвана переходом электронов на уровень возбуждения, с которого электроны могут переходить в зону проводимости, причем вероятность последнего перехода зависит от температуры. Этот механизм, предложенный для объяснения температурной зависимости фотопроводимости в щелочно-галогидных кристаллах [7], может, очевидно, объяснить термофотозлектретный эффект и, следовательно, появление переходного пика разрядного тока в процессе деполяризации фотозлектрета при его одновременном освещении и нагревании.

Авторы благодарны академику А. В. Шубникову и академику Болгарской академии наук Г. Наджакову за обсуждение постановки работы и полученных результатов, а также Ю. Н. Мартышеву и А. И. Деловой за помощь в измерениях.

Цитированная литература

1. Nadjakoff G., Über eine Art von Elektreten: Photoelektreten. Phys. ZS., 36, 226 (1938).
2. Наджакков Г., Кашукеев Н. Т., Изв. Българ. АН, Серия физическа, 2, 321—337 (1951).
3. Наджакков Г., Кашукеев Н. Т., Изв. Българ. АН, Серия физическа, 3, 103 (1952).
4. Kallmann H., Rosenberg B., Persistent internal polarization Phys. Rev., 97, 1596 (1955).
5. Фройман А. И., Фридкин В. М., Кристаллография, 1, 3, 342 (1956).
6. Nadjakoff G., Über einen photovoltaischen Effekt bei einem hochisolierenden Körper. ZS. phys. Chem., 36, 4, 314 (1937).
7. Мотт Н. Ф., Герни Р. В., Электронные процессы в ионных кристаллах.— ИЛ, 1950.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ К. В. ФИЛИППОВОЙ,— И. С. ЖЕЛУДЕВА
и В. М. ФРИДКИНА

Г. П. Михайлов (по докладу К. В. Филипповой).—Экспериментальные результаты, полученные К. В. Филипповой, представляют большой интерес. Сами эксперименты выполнены тщательно и аккуратно, однако молекулярное объяснение электретного состояния полиметилметакрилата не вытекает из полученных данных. Следует помнить, что сегмент есть лишь гипотетическая единица, которая вводится для того, чтобы описать тепловое движение молекулы. Поэтому нужно более осторожно оперировать этим понятием и не делать сегмент ответственным за обнаруженный эффект.

Г. И. Сканиави.— В работе Филипповой показано не только то, что электретный эффект в полиметилметакрилате связан с возникновением оптической анизотропии, что само по себе важно, но также и то, что время релаксации электретного заряда при комнатной температуре заметно меньше времени релаксации оптической анизотропии.

Можно согласиться с докладчиком в том, что за электретный эффект ответственны дипольные группы. Эти группы связаны с более крупными образованиями, например, с сегментами, ориентация которых, в свою очередь, вызывает оптическую анизотропию. При комнатной температуре время дезориентации сегментов, как следует из экспериментальных данных, превышает время дезориентации дипольных групп.

В противоположность утверждению Г. П. Михайлова, указанная интерпретация на данном этапе работы возможна и не противоречит экспериментальным данным.

К. Б. Толыго (по докладу И. С. Желудева и В. М. Фридкина).— Мне кажется, что данная экспериментальная работа находится уже в таком состоянии, что следует рискнуть предложить определенную модель и энергетическую схему электронных уровней. По-видимому, необходимо предположить наличие основных примесных уровней и уровней прилипания. На основе определенной модели можно будет производить обработку экспериментальных результатов и определить, в частности, энергетические расстояния локальных уровней от зоны проводимости. В этой связи хотелось бы воспользоваться случаем для пропаганды итогов дискуссии по зонной теории твердого тела, проходившей среди теоретиков в Советском Союзе.

Большинство теоретиков сходится на том, что представление о «нижней, целиком заполненной зоне» следует признать устаревшим. Поскольку электроны кристалла сильно взаимодействуют друг с другом, нельзя говорить об энергии каждого из них. Имеет смысл только понятие энергии всей системы электронов. Всякое разделение этой величины на энергии отдельных электронов будет содержать произвол. Поэтому, говоря о «структуре заполненной зоны», мы говорим не об объективной действительности, а об интерпретации одного из методов расчета состояний электронов. Если в диэлектрике имеется один лишний электрон, состояние диэлектрика изображается зоной разрешенных значений энергии. При этом энергия кристалла является функцией скорости (или волнового вектора) этого «лишнего» электрона. Аналогично диэлектрик с одним удаленным электроном также обладает непрерывным спектром энергий. Можно говорить о «дырочной зоне», в которой энергия является функцией волнового вектора «дырки». Если же отсутствуют и свободные электроны, и дырки, то это основное состояние диэлектрика изображается одним дискретным уровнем энергии для всей системы электронов. Кроме того, в кристалле возможны возбужденные бестоковые состояния, так называемые «экситоны», для которых в обычной зонной схеме вообще нет места. По-видимому, целый ряд процессов в твердых телах вообще не может быть правильно понят без привлечения понятия экситонов.

Далее, говоря о внутреннем фотоэффекте с локальных электронных уровней, очень часто имеют в виду непосредственный переход электрона в зону проводимости. В действительности такой переход очень мало вероятен. Значительно более вероятен переход под действием света из основного состояния примесного центра в возбужденное. Последующий переход электрона в проводящее состояние требует небольшой, порядка 0,1—0,15 eV, энергии активации. В результате получается зависимость внутреннего фотоэффекта от температуры. «Довозбуждение» электрона в зону проводимости может быть сделано и при помощи инфракрасной подсветки при низкой температуре. Эта методика имеет то преимущество, что при этом воздействию подвергаются только интересующие нас электроны на мелких уровнях возбуждения или уровнях захвата. Напротив, изменение температуры существенно влияет на целый ряд свойств кристалла.

Ю. Я. ЯНСОН

О МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРЕТАХ

Нами получены электреты из смеси органических веществ. Исследования показали, что лучший электрет, создающий наибольшую напряженность и наиболее устойчивое электрическое поле, получается из смеси карнаубского воска (40%), канифоли (40%) и пчелиного воска (20%). Эту смесь расплавляли, прикладывали к электродам напряжение около 10 kV cm^{-1} и медленно понижали температуру. После застывания образца напряжение снималось, и на поверхностях образца обнаруживались заряды. В течение некоторого времени эти заряды изменялись, затем достигали постоянной величины и создавали в непосредственной близости к поверхности напряженность электрического поля 24 kV cm^{-1} , которая более года оставалась постоянной с небольшими колебаниями. Электреты были получены толщиной $d = 3 \text{ мм}$ и площадью $s = 30 \text{ см}^2$.

Измерение напряженности электрического поля электретов производилось методом электростатической индукции при помощи квадрантного электрометра. К электрету прикладывались электроды. Нижний электрод заземлялся, а верхний присоединялся к одной из пар квадрантов электрометра. Обе пары квадрантов электрометра заземлялись. Затем присоединенная к электрету пара квадрантов отсоединялась от земли, и электрод снимался с электрета. Индуцированный заряд натекал на электрометр. Это позволяло определить заряд $q = CV = \sigma s$, где C — общая емкость системы, V — потенциал, до которого зарядился электрометр, σ — поверхностная плотность зарядов, s — площадь электрода. Измерив σ , можно вычислить напряженность электрического поля по известной формуле $E = 4\pi\sigma$.

Опыты производились с электретами, приготовленными из смеси карнаубского воска (40%), канифоли (40%) и пчелиного воска (20%). Оказалось, что при медленном понижении температуры в процессе приготовления электрета (2,5 часа) получают электреты с гомозарядами (заряды, совпадающие по знаку с полярностью формирующего электрета электрода), которые постепенно нарастают и через 15 суток достигают постоянной величины. Результаты измерений одного из образцов показаны на рис. 1: по оси абсцисс отложено время в сутках, по оси ординат — напряженность электрического поля.

При быстром охлаждении той же смеси (в течение 40 мин) получались электреты с гетерозарядами (заряды, противоположные по знаку формирующего электрета электрода), которые постепенно уменьшались. Через 5 суток эти заряды обращались в нуль; затем происходило обращение знака зарядов, т. е. появлялись гомозаряды, которые постепенно в течение

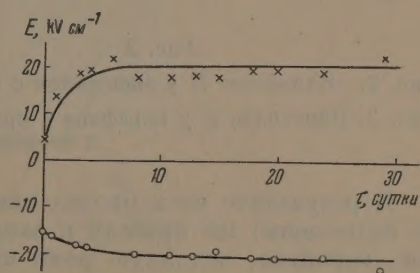


Рис. 1. Изменение напряженности поля E гомозарядов с течением времени t у электретов при медленном охлаждении

6 месяцев нарастали и давали напряженность электрического поля $E = 21 \text{ kV см}^{-1}$. В дальнейшем гомозаряды оставались постоянными. Изменение напряженности электрического поля одного из указанных электретов в зависимости от времени в течение 30 суток показано на рис. 2.

Проводились опыты по получению электретов из веществ, не образующих электреты, с незначительным добавлением вещества, образующего электрет.

К чистому парафину, который, как известно, не образует электрет, добавлялось 0,5% смеси карнаубского воска (40%), канифоли (40%) и пчелиного воска (20%); при этом получался электрет с гомозарядами, который через 30 суток давал у поверхности напряженность электрического поля 21 kV см^{-1} . Результаты измерений показаны на рис. 3.

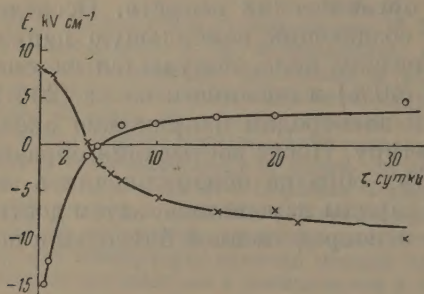


Рис. 2

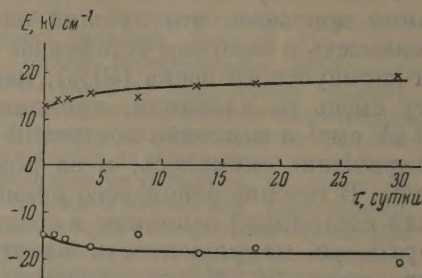


Рис. 3

Рис. 2. Изменение E у электретов с течением времени τ при быстром охлаждении

Рис. 3. Изменение E у парафина с примесью 0,5% вещества, образующего электрет, в зависимости от времени τ

В результате всех проведенных опытов (результаты некоторых здесь не приведены) мы пришли к заключению, что при образовании электретов, вероятно, основную роль играет ориентация диполей в электрическом поле, внешняя поляризация, т. е. переход зарядов с электродов в вещество, образующее электрет, и внутренняя поляризация, т. е. скапливание объемных зарядов у электродов вследствие некоторой проводимости образца.

Работа по выяснению роли каждого из этих факторов в процессе образования электрета продолжается.

Кафедра общей физики
Казанского гос. университета

Цитированная литература

1. Проблемы современной физики, Серия 3, вып. 17 (1951).
2. Назаров В. Г., Электреты и их применение в электротехнике, Электричество, 7 (1954).
3. Eguchi M., Phil. Mag., 49 (1925).
4. Euler J., ETZ (1950).